



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

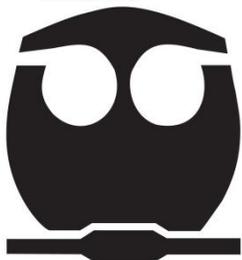
FACULTAD DE QUÍMICA

**“LIXIVIACIÓN FÉRRICA DE CALCOPIRITA ASISTIDA
CON DISULFUROS A 70°C.”**

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO.

PRESENTA:
GANDHI AXEL MUÑOZ RAMÍREZ.

CIUDAD DE MÉXICO, 2019.





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: ANTONIO HUERTA CERDÁN.
VOCAL: ROSA ELVA RIVERA SANTILLÁN.
SECRETARIO: JUAN MANUEL DE LA ROSA CANALES.
1ER. SUPLENTE: MARCO ANTONIO TALAVERA ROSALES.
2° SUPLENTE: ANDRÉS VELA AVITÚA.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 212, EDIFICIO “D”. DEPARTAMENTO DE
INGENIERÍA METALÚRGICA, FACULTAD DE QUÍMICA.

ASESOR DEL TEMA:

DRA. ROSA ELVA RIVERA SANTILLÁN

SUSTENTANTE:

GANDHI AXEL MUÑOZ RAMÍREZ

Índice

1. Resumen	1
2. Introducción	2
3. Hipótesis	3
4. Objetivos.....	3
5. Marco Teórico.....	4
5.1) Historia del cobre	4
5.2) Principales minerales de cobre.....	4
5.3) Panorama mundial del cobre.....	5
5.4) Panorama nacional del cobre.....	6
5.5) Procesos de producción de cobre	9
5.5.1 - Beneficio de minerales	10
5.5.1.1 Trituración.....	10
5.5.1.2 Molienda	10
5.5.1.3 Flotación	11
5.5.2 - Pirometalurgia	12
5.5.2.1 Tostación	13
5.5.2.2 Fusión	14
5.5.2.3 Conversión.....	15
5.5.2.4 Refinación.....	16
5.5.2.5 Electrorefinación	17
5.5.3 - Hidrometalurgia	18
5.5.3.1 Disolución	19
5.5.3.2 Concentración/purificación	19
5.5.3.3 Electrobeneficio	20

5.6)	Lixiviación férrica.....	22
5.7)	Efecto catalítico-galvánico.....	23
5.8)	Teoría de bandas	25
5.9)	Teoría de semiconductores	25
6.	Metodología	27
6.1)	Diagrama de flujo	27
6.2)	Caracterización de muestras minerales.....	28
6.2.1	- Caracterización granulométrica:	28
6.2.2	- Caracterización microscópica:	28
6.2.2.1	Menagrafía.....	28
6.2.2.2	Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)	28
6.2.3	- Caracterización química:	29
6.2.3.1	Difracción de Rayos X.....	29
6.2.3.2	Digestión ácida	29
6.3)	Pruebas de lixiviación de calcopirita	29
6.4)	Monitoreo del sistema	30
7.	Resultados y análisis	31
7.1)	Caracterización de muestras minerales.....	31
7.1.1	- Caracterización granulométrica	31
7.1.2	- Caracterización microscópica	33
7.1.2.1	Menagrafía.....	33
7.1.2.2	Microscopía Electrónica de Barrido	36
7.1.3	- Caracterización química:	38
7.1.3.1	Difracción de Rayos X.....	38
7.1.3.2	Digestión ácida	40

7.2) Pruebas de lixiviación de calcopirita	41
7.2.1 - Lixiviaciones ácidas	42
7.2.1.1 Monitoreo de ORP	42
7.2.1.2 Concentración de Fe.....	43
7.2.1.3 % Extracción de Cu.....	44
7.2.2 - Lixiviaciones férricas	45
7.2.2.1 Monitoreo de ORP	45
7.2.2.2 Concentración de Fe.....	46
7.2.2.3 % Extracción de Cu	47
7.2.3 - Comparación lixiviación ácida vs lixiviación férrica de calcopirita	48
7.2.3.1 Monitoreo de ORP	48
7.2.3.2 Concentración de Fe.....	49
7.2.3.3 % Extracción de Cu	50
7.2.4 - Efecto de la concentración de Fe³⁺	51
7.2.4.1 Monitoreo de ORP	51
7.2.4.2 Concentración de Fe.....	52
7.2.4.3 % Extracción de Cu	53
7.2.5 - Efecto de la concentración de pirita en la lixiviación de calcopirita	54
7.2.5.1 Monitoreo de ORP	54
7.2.5.2 Concentración de Fe.....	55
7.2.5.3 % Extracción de Cu	56
7.2.6 – Efecto de la temperatura	57
7.2.7 - Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de muestras finales	59
8. Conclusiones	61
9. Referencias	62

1. Resumen

La calcopirita, principal fuente de cobre, es un mineral muy recalcitrante a la lixiviación tanto ácida como férrica, por lo que es necesario encontrar alternativas para favorecer su disolución. En la presente investigación se propone el uso de la pirita y molibdenita, minerales asociados a la calcopirita, para hacer más eficiente el proceso de lixiviación de cobre por medio del efecto galvánico-catalítico que puedan aportar al sistema.

Se analizó el efecto de variables como: reactivo lixiviante, concentración del agente oxidante (ion férrico) y cantidad de disulfuro, manteniendo constantes los parámetros de: cantidad de calcopirita [10g/L], temperatura [70°C] y velocidad agitación [600 rpm].

La mayor concentración de cobre en solución que se obtuvo después de 8 horas de lixiviación fue del 37.3% (equivalente a 746mg Cu), la cual se alcanzó usando una concentración de 30g/L Fe^{3+} y 10g de pirita.

El resultado anterior se atribuye a la disminución en la formación de la capa pasiva, principal factor que inhibe la disolución de la calcopirita.

Por otra parte, con la asistencia de pirita se tiene una extracción mayor de cobre que con molibdenita, comportamiento atribuido a la conducción electrónica específica de cada estructura mineral hacia el sistema.

Como conclusión, la pirita funge como un agente galvánico más eficiente, tanto experimentalmente como económicamente.

Imágenes de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de los residuos sólidos, muestran productos enriquecidos de azufre en el interior del cristal de calcopirita pero con una superficie limpia, en tanto, la superficie de los disulfuros no presenta ataque.

2. Introducción

La calcopirita es la mena de cobre más abundante en el planeta y por ende, la principal fuente de extracción de este metal. Durante su extracción, es común encontrar minerales sulfurados asociados como: pirita (FeS_2), molibdenita (MoS_2), galena (PbS), esfalerita (ZnS), entre otros.

Gran parte de su procesamiento metalúrgico se realiza por tratamiento pirometalúrgico, pasando previamente por operaciones de conminución y flotación. No obstante, la obtención de minerales de baja ley, aunado a la problemática ambiental de emisión de gases y metales pesados volátiles, ha incentivado el procesamiento de la calcopirita por métodos ecológicamente amigables.

Por tales motivos, la vía hidrometalúrgica ha sido atractiva especialmente para minerales de sulfuros complejos y cada vez con porcentajes menores de cobre, además de un procesamiento de residuos más controlado y sencillo.

La ventaja más significativa, es que el azufre de su estructura se convierte en azufre elemental (principalmente) o en sulfato, evitando así la formación de SO_2 . Esto constituye también su más grande desventaja, ya que el producto de reacción obtenido cubre la partícula del mineral, repercutiendo desfavorablemente en la cinética de disolución.

Lo anterior ha dado paso a investigaciones que buscan la manera de hacer eficiente el proceso de lixiviación. Entre éstas, se encuentra una alternativa en el uso de catalizadores galvánicos de minerales sulfuros.

Tomando en cuenta lo anterior, en este trabajo se propone como agentes galvánicos a la pirita y molibdenita (minerales secundarios extraídos junto con la calcopirita) que por sus características, pueden propiciar un efecto catalítico benéfico en el proceso hidrometalúrgico.

3. Hipótesis

El aumento de la velocidad de disolución de la calcopirita, dependerá de la concentración de ion férrico (especie oxidante) y de la concentración de los disulfuros (agente galvánico), debido a ésto, a mayor concentración de estos reactivos, se obtendrá una mayor cantidad de Cu^{2+} en solución, a pH y temperatura de trabajo constantes.

4. Objetivos

- Establecer las mejores condiciones para la lixiviación de calcopirita con la finalidad de lograr la mayor extracción de cobre en el menor tiempo posible.
- Analizar el efecto catalítico-galvánico de la pirita, la molibdenita y mezcla de ambas en la cinética de lixiviación de la calcopirita.

5. Marco Teórico

5.1) Historia del cobre

El cobre se ha utilizado desde los inicios de las primeras civilizaciones, estando siempre presente en artefactos domésticos (platos, bandejas, recipientes), así como en aspectos ceremoniales, religiosos y decorativos.

Estos usos simples cambiaron al mezclar el cobre con elementos como el estaño “Sn”, obteniendo el bronce que fue la primera aleación fabricada y el zinc “Zn”, formando el latón, confiriéndole mejores propiedades mecánicas como: maleabilidad, ductilidad, dureza y resistencia a la corrosión, que fueron fundamentales para la aplicación de estas aleaciones en aspectos más avanzados (elaboración de instrumentos con cierto carácter tecnológico y artefactos bélicos).

Sin embargo, el auge del cobre fue durante la Revolución Industrial en el siglo XIX, ya que con la llegada de las nuevas telecomunicaciones y el incremento del uso de la electricidad, se sentaron los pilares fundamentales para que este elemento fuese esencial en el progreso tecnológico.

Actualmente en el siglo XXI, el cobre y sus aleaciones siguen siendo materiales relevantes en el desarrollo de energías renovables, comunicaciones, transporte, construcción, biotecnología, entre otros, con el propósito de mejorar la calidad de vida del ser humano. [1]

5.2) Principales minerales de cobre

El cobre ocupa el lugar número 26 dentro de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, con una concentración promedio de 50 ppm (dentro de los primeros 16 Km de profundidad). [2].

Existen más de 200 minerales que contienen diversos porcentajes de cobre dentro de su estructura química pero sólo 20 son menas de interés económico (tabla 1.1).

Tabla 1.1 Minerales de cobre más importantes. [2]

Mineral	Fórmula	% Cu	Mineral	Fórmula	% Cu
Cobre nativo	Cu	≤ 99.92	Bornita	Cu ₅ FeS ₄	63.4
Calcocita	Cu ₂ S	79.9	Cuprita	Cu ₂ O	88.8
Digenita	Cu ₉ S ₅	78.0	Tenorita	CuO	79.9
Covellina	CuS	66.5	Malaquita	CuCO ₃ •Cu(OH) ₂	57.5
Calcopirita	CuFeS ₂	34.6	Azurita	2CuCO ₃ •Cu(OH) ₂	55.3

Aunque se han descubierto algunos depósitos naturales de cobre metálico, al ser un elemento calcófilo (gran afinidad por el azufre), los principales minerales que se extraen son de tipo sulfuro, por ejemplo: covellina (CuS), calcocita (Cu₂S), calcopirita (CuFeS₂) y bornita (Cu₅FeS₄), cuyas concentraciones en un cuerpo mineral son bajas, oscilando entre 0.5% Cu (en minas a cielo abierto) a 1-2% Cu (en minas subterráneas).

Este metal también se encuentra en minerales oxidados (carbonatos, óxidos, hidróxidos, silicatos y sulfatos), pero en menor medida. Algunos ejemplos son: la cuprita (Cu₂O); la tenorita (CuO), la malaquita (CuCO₃•Cu(OH)₂); la crisocola (CuSiO₃•2H₂O) y la calcantita (CuSO₄•5H₂O).

Una tercera fuente importante de cobre que se equipara con la producción minera (10-15%), proviene del reciclaje de chatarra del metal y de sus aleaciones, actividad cuya importancia ecológica ha ido en aumento en los últimos años. [3]

5.3) Panorama mundial del cobre

Debido al rol cada vez más relevante del cobre en el desarrollo de nuevas tecnologías y las repercusiones económicas que aportan, es de suma importancia el posicionamiento global en la extracción de este metal.

En el año 2018 se cuantificó un estimado de 21 millones de toneladas de cobre (*figura 1*). Chile mantuvo su liderazgo como mayor productor de cobre en el mundo, el segundo y tercer lugar pertenecen a Perú y China, respectivamente, mientras que México se encuentra posicionado en el 9° lugar a nivel global con un 3.6%, delante de países como Rusia y Canadá.

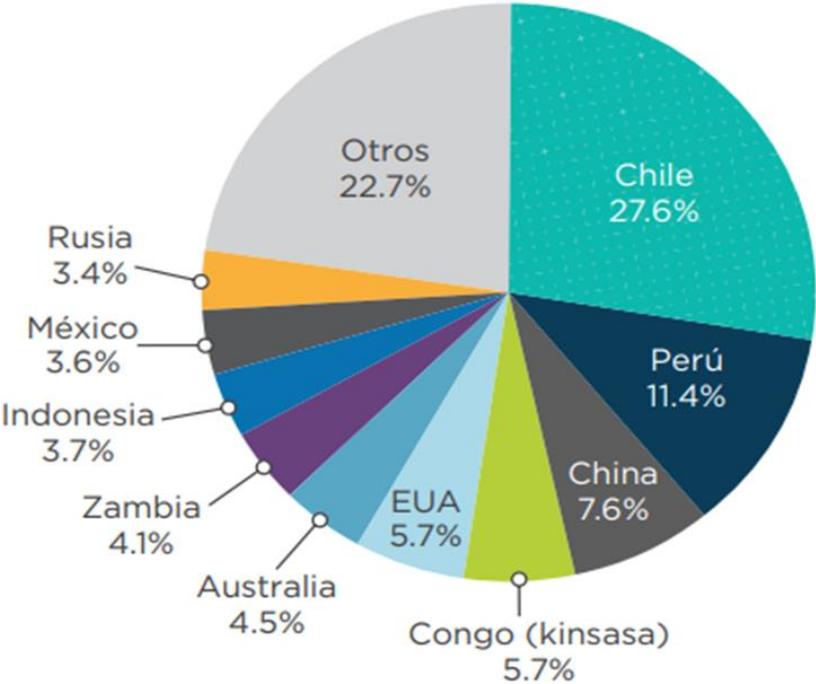


Figura 1. Participación en la producción minera mundial de cobre por países en 2018. [4]

5.4) Panorama nacional del cobre

Gracias a su diversidad tipológica de depósitos minerales a lo largo de su territorio, México es uno de los países más importantes a nivel mundial en cuanto a riqueza minera se refiere, tanto de minerales no metálicos (fluorita, barita, coque, azufre, etc.) como de minerales metálicos (plata, cobre, oro, molibdeno, etc.). [5]

La importancia en la extracción de metales es tan importante que sólo cuatro de ellos aportaron el 78% del valor total nacional, el oro alcanzó una participación notable con 29.7%, el cobre pasó al segundo lugar, superando a la plata al registrar 24.6% y 14.8% respectivamente y el zinc con 8.9% (figura 2). El monto total de lo recaudado en nuestro país se estima en \$241,634 millones de pesos, siendo cifras importantes que el sector aporta a la nación.

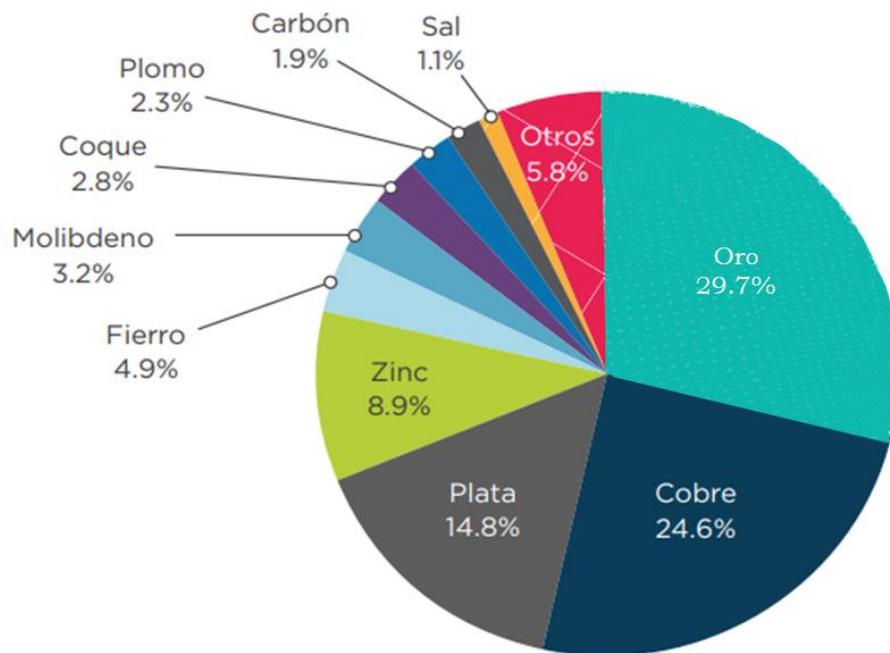


Figura 2. Participación de los metales y minerales en el valor de la producción minero metalúrgica en 2018. [4]

México tiene uno de los centros de mineralización tipo pórfido de cobre más importante en el mundo, resultado de eventos tectono-magmáticos a finales de la era Mesozoica y al inicio de la Cenozoica, que se encuentra repartido por todo el occidente del territorio, particularmente en la región noroeste. [6]

Haciendo énfasis en la figura 3, Sonora encabeza la producción con un 81.3%, superando por una gran diferencia a la suma en conjunto de: Zacatecas (6.3%), San Luis Potosí (3.9%), Baja California Sur (2.6%) y el resto de estados (5.9%). Cabe mencionar que en Sonora se encuentran cuatro de los cinco municipios productores de cobre más importantes (Cananea, Nacozari de García, Álamos y Santa Cruz).

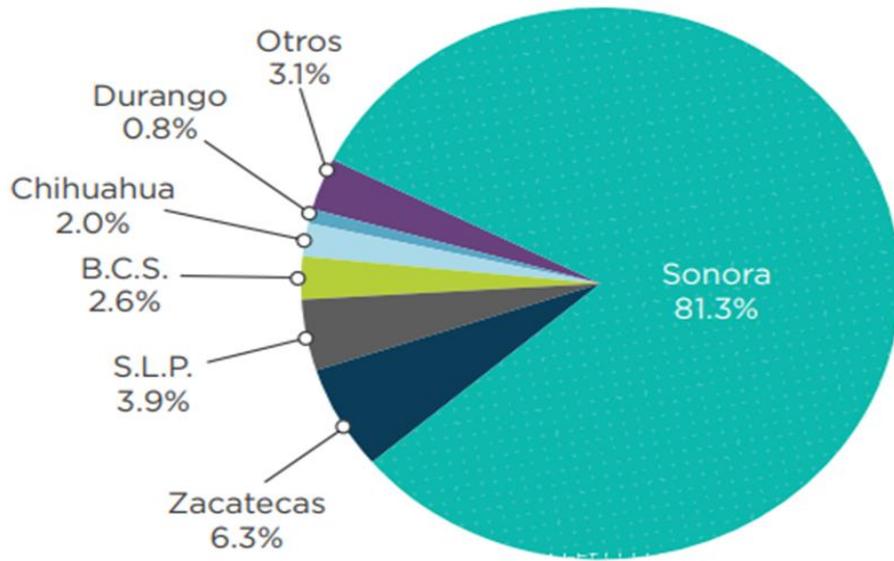


Figura 3. Participación estatal en la producción minera de cobre en 2018. [4]

En la figura 4 se muestran estadísticas sobre las compañías mineras más importantes en la producción nacional de cobre.

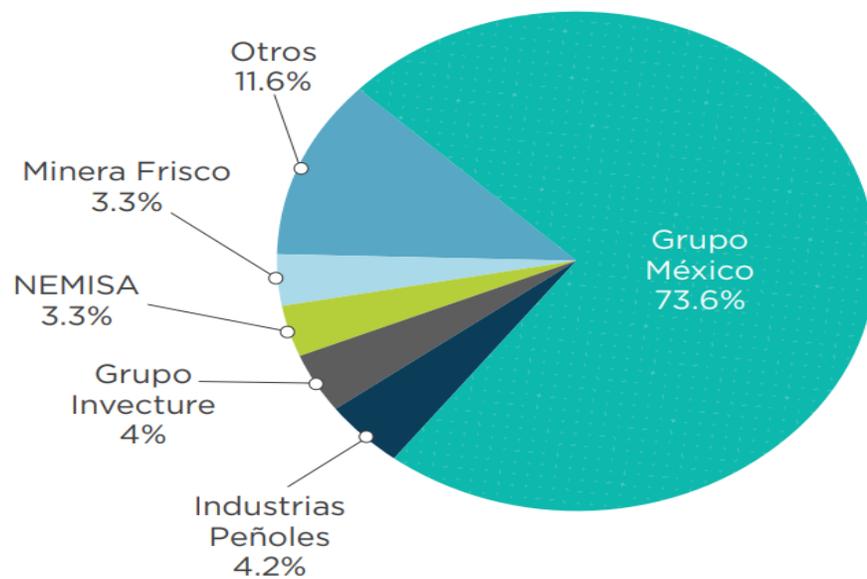


Figura 4. Producción minera de cobre en México por compañía en 2018. [4]

Grupo México se posiciona como la compañía minera líder en el país al dominar casi el 74% del sector, seguido de Industrias Peñoles y Grupo Invecture con el 4.2% y 4.0%, respectivamente. La razón de este dominio, es la localización estratégica de sus unidades y su gran cadena de valor, que le ha valido para colocarse como el 4° productor de cobre a nivel mundial y a ostentar el primer lugar con las mayores reservas de cobre en el planeta. [7]

5.5) Procesos de producción de cobre

A continuación en la figura 5, se presenta el proceso global para el procesamiento del cobre, entre las etapas más importantes figuran la extracción, la separación, la concentración, la fundición, la lixiviación, la refinación y el conformado de las piezas de cobre.

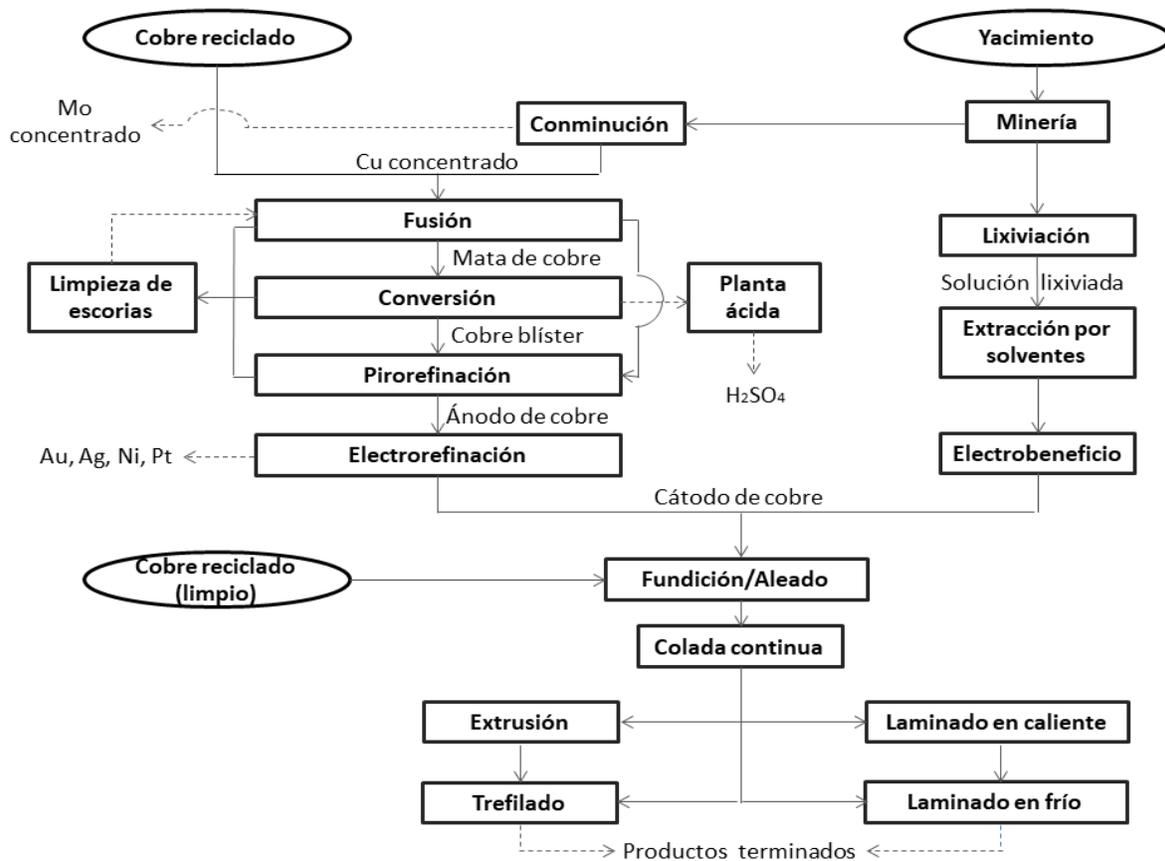


Figura 5. Diagrama general de los procesos productivos de cobre. [8 modificada]

5.5.1 - Beneficio de minerales

Dado que en la naturaleza los depósitos de minerales puros son cada vez más escasos, generalmente asociados con diversos compuestos químicos y de baja ley, el procesamiento de minerales comprende un eslabón muy importante en la cadena de producción minera, puesto que comprende la separación de la mena (elemento de valor) de la ganga (estériles) para incrementar el contenido metálico. Dentro de éste las etapas más importantes que se realizan son la conminución (trituración y molienda) y la concentración (gravimétrica y flotación). [9]

5.5.1.1 Trituración

Los fragmentos provenientes de las voladuras son sometidos a un primer proceso de conminución, en donde fuerzas de cizallamiento, compresión y abrasión son aplicadas a través de ciclos de apertura y cierre de una superficie móvil contra una fija.

El número de etapas de trituración están en función de factores principales como capacidad operacional de la planta, costo y tipo de equipos; los circuitos de trituración comunes constan de dos etapas, generalmente se utilizan trituradoras de mandíbulas y giratorias para la primera fase y trituradoras giratorias y de cono para la segunda, en caso de ser necesario, éstas últimas se emplean para una tercera etapa.

En la trituración primaria se disminuye el tamaño inicial de la mena proveniente del tajo, de 1.5-1m a descargas entre 0.2-0.1m que alimentan a la trituración secundaria, en donde se obtiene un tamaño final menor a 0.01m. [10]

5.5.1.2 Molienda

Esta es la etapa final del proceso de conminución en donde se logra la liberación total del valor metálico, el mineral se introduce (en seco o en suspensión con agua) dentro de recipientes cilíndricos rotatorios, en donde interactúan fuerzas de impacto, compresión, corte y abrasión.

Los medios de molienda empleados suelen ser: bolas, barras, semiautógenos (SAG), autógenos (AG), siendo en este último, el medio de molienda el mismo mineral; el circuito de molienda dependerá en conjunto de la capacidad operacional de la planta, costos de los equipos, eficiencias energéticas y de los circuitos de trituración. [11]

Para mantener un control estricto en la granulometría del mineral, es indispensable el monitoreo en los parámetros de operación como: carga de bolas, densidad del medio molurante, velocidad de trabajo, velocidad crítica, por mencionar algunos. [12]

Las partículas obtenidas en la salida del molino se clasifican por medio de hidrociclones (cuya operación se fundamenta en la fuerza centrífuga), en donde las partículas con tamaño superior son recirculadas al molino a través de la descarga del hidrociclón y aquellas que tienen tamaño menor a las 100 μm son expulsadas por la parte superior (derrame) y conducidas hacia las celdas de flotación.

5.5.1.3 Flotación

Es un proceso físico-químico de tensión superficial que separa los minerales de valor de los estériles, debido a su gran versatilidad de aplicación tanto a minerales metálicos como no metálicos, es el método de separación más usado en la industria.

Cabe resaltar que los procesos de molienda y flotación son las áreas con mayor oportunidad de desarrollo, puesto que la recuperación del valor con tecnologías actuales oscila entre 80 y 90%, siendo éstas las operaciones con cifras menores respecto a la fundición y refinación. [13]

El proceso de flotación se desarrolla en una cuba rectangular, en donde partículas relativamente finas están en contacto con una fase líquida (generalmente agua); las propiedades superficiales (mojabilidad) de esta pulpa son modificadas mediante la adición de reactivos químicos (colectores, depresores, modificadores de pH, espumantes y activadores) confiriendo a las partículas de valor propiedades hidrofóbicas y a las estériles hidrofílicas.

Después del acondicionamiento, se insufla una corriente de aire por la parte inferior de la celda, propiciando la formación de burbujas que se unirán a las partículas de interés (dejando la ganga en las colas), a medida que la espuma sube hacia la superficie arrastra consigo al mineral sulfurado.

La pulpa obtenida se derrama sobre canaletas con la ayuda de paletas mecánicas y es conducida a un tanque con una serie de filtros en forma de discos giratorios, donde el concentrado (con una ley promedio entre el 20-30% de cobre) es recuperado, secado y almacenado para disposición subsecuente de los siguientes procesos metalúrgicos. [14]

5.5.2 - Pirometalurgia

Los procesos pirometalúrgicos son aplicados a la recuperación del metal a partir de sus menas por medio de reacciones químicas realizadas a altas temperaturas.

Alrededor del 80% del mineral de cobre del mundo se origina a partir de yacimientos sulfurados, los cuales, comúnmente se tratan por vía pirometalúrgica al no disolverse fácilmente en soluciones acuosas. A nivel mundial este panorama continuará así por un tiempo debido a las características de los minerales y de las reservas caracterizadas. [15]

Entre los procesos más importantes en las fundiciones de cobre (figura 6), se encuentran la fusión, la conversión, la refinación y la limpieza de escorias, siendo operaciones complementarias el secado y tostación de concentrados, la captación y transformación de gases.

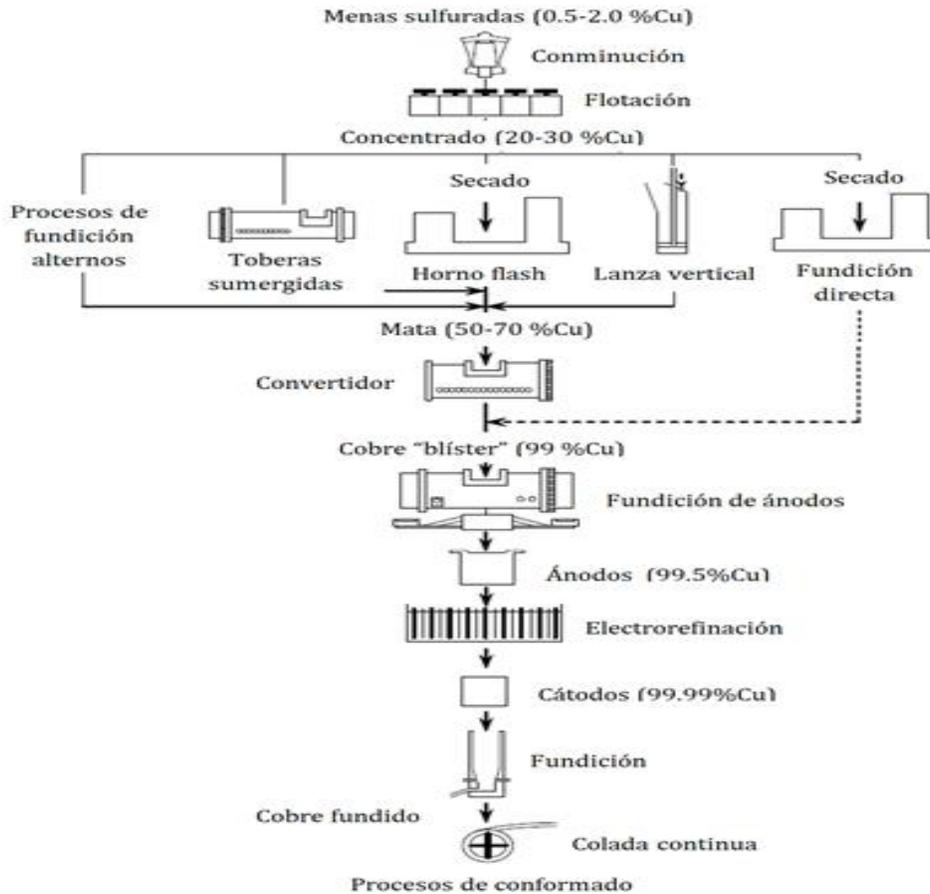
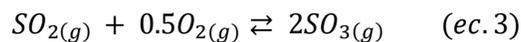
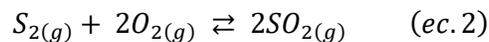
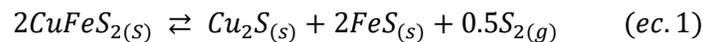


Figura 6. Procesamiento de cobre vía pirometalúrgica. [3]

5.5.2.1 Tostación

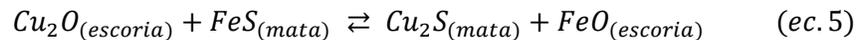
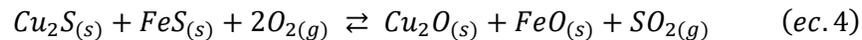
Esta etapa tiene como propósito disminuir el contenido de sulfuros en el concentrado a través de la oxidación parcial de azufre a SO_2 , mediante reacciones sólido-gaseosas a temperaturas entre los 500 y 850°C. Dependiendo de las reacciones químicas presentes (ec. 1, ec. 2, ec. 3), la fase gaseosa se compone mayoritariamente de O_2 y SO_2 y en cantidades menores de SO_3 .



Actualmente en muchos procesos modernos, la tostación no es un paso separado, sino que se encuentra combinado con la fusión de la mata. [2]

5.5.2.2 Fusión

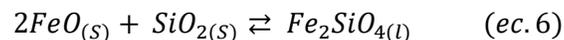
Antes de la década de los 60's del siglo pasado, la fusión se hacía mediante el calentamiento directo. Con el aumento en el precio de los combustibles esta manera dejó de ser viable, siendo remplazada por el *proceso de fusión oxidativa* (ec. 4) que conlleva a reacciones energéticamente más favorables (ec. 5).



El concentrado parcialmente oxidado y precalentado es ingresado a los hornos de fusión a una temperatura aproximada a los 1200°C, en donde se logra la separación parcial de las siguientes fases: [16]

- 1) *Mata*: mezcla de sulfuros metálicos rica en Cu_2S y FeS .
- 2) *Escoria*: fase oxidada en donde se acumula la ganga (FeO , Fe_3O_4 , SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Cu_2O).
- 3) *Gases*: productos provenientes de las reacciones químicas en los equipos (SO_2 , O_2 , N_2 , CO , CO_2 , H_2O , entre otros).

El principal componente de la escoria, es producto de la reacción entre el FeO proveniente de la oxidación de la mata y la sílice agregada como fundente (ec. 6).

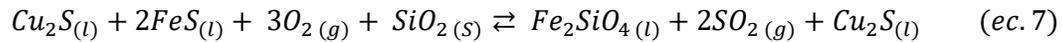


La diferencia de densidades tiene un papel importante entre la separación de la escoria y la mata, quedando la primera en la parte superior, siempre y cuando se mantenga la cantidad de magnetita constante, un incremento de ésta, provocaría un aumento en su densidad y pérdidas de cobre por arrastre. [17]

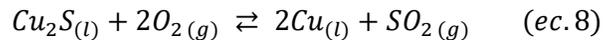
5.5.2.3 Conversión

El cobre obtenido, es transferido mediante cucharones grandes y vertido en las unidades de conversión (aproximadamente a 1200°C), en donde la mata (50-70 %Cu) se vuelve a oxidar con aire, para eliminar la mayor parte del Fe, S y generar el cobre “blister”. Esta operación se puede dividir en 2 partes:

1) *Soplado de escoria*: los sulfuros de hierro fungen como reactivos en reacciones de oxidación, transformándose en óxidos y silicatos ferrosos que son removidos como escoria (ec. 7).



2) *Soplado de cobre*: obtención del cobre elemental a partir de su sulfuro (ec. 8).



Para la producción de cobre, es indispensable que la mata contenga menos del 1% de Fe, por lo que la mayoría del hierro puede retirarse del convertidor (como escoria) antes de que comience la producción. Por lo tanto, no se produce una oxidación del metal ya que el contenidos de azufre se encuentra ligeramente arriba del 0.02%S.

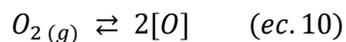
Debido a que las condiciones en el convertidor son turbulentas, la escoria formada inevitablemente contiene 4-8% de Cu. Otro factor a considerar, es inevitable la fuga SO₂ durante la carga y el vertido de la mata a la atmósfera, pese a existir dispositivos de captación de gases. [18,3]

5.5.2.4 Refinación

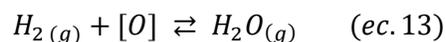
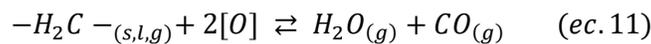
El cobre blíster (99% Cu) o en su traducción al español cobre “ampollado”, es denominado así, debido a que sigue conteniendo trazas significativas de S y O que pueden ocasionar la formación de SO₂, por lo que la pirorefinación tiene como objetivo disminuir las concentraciones de estos elementos de 0.02%S y 0.3%O iniciales a 0.003%S y 0.16%O, aproximadamente.

La operación de los hornos de refinación es cíclica y está constituida por el llenado del equipo, la disminución del contenido de azufre, remoción de escorias, disminución de la concentración de oxígeno y la colada (llevada a cabo a una temperatura de 1200°C para asegurar un sobre calentamiento), destacando las etapas de:

1) *Oxidación del azufre*: mediante la insuflación de aire enriquecido con oxígeno, transformando al azufre a dióxido de azufre (ec. 9). Producto del constante empleo de oxígeno en todas las etapas, es inherente una disolución de este gas con el cobre (ec. 10), llegando a provocar la aparición de inclusiones en las piezas terminales.



2) *Reducción de oxígeno*: para la eliminación de oxígeno se pueden utilizar hidrocarburos (inyectados por las mismas toberas donde se introdujo el aire), que aportan carbono o hidrógeno para reducir al oxígeno, mediante la formación de dióxido de carbono o vapor de agua (ec. 11, ec. 12, ec. 13). [3]



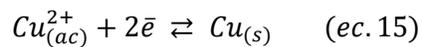
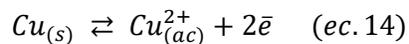
5.5.2.5 Electrorefinación

Las planchas de cobre obtenidas en este punto ya pueden ser comercializadas, sin embargo, para tener mayores propiedades eléctricas y mecánicas, así como un valor agregado es recomendable electrorefinarlas.

Los electrodos son conectados entre sí formando un circuito en paralelo, intercalando cátodos y ánodos dentro de la celda, teniendo las siguientes características:

- Recubrimiento de la celda: Cloruro de polivinilo, concreto reforzado.
- Electrolito: usualmente está compuesto por < 120g/L de CuSO₄ y 190g/L de H₂SO₄.
- Aditivos: Tiourea, guar, cloruros.
- V_{celda} [V]: 0.3-0.5.
- i_{celda} [A/m²]: 250.
- # electrodos: 47C – 46A; 30C – 29A.
- Tiempo [días]: 7-9; 12-15.

Este proceso se realiza a través de una disolución electroquímica de los ánodos (ec. 14), para lograr un depósito selectivo y con mayor pureza de cobre sobre los cátodos de acero inoxidable (ec. 15), recuperando adicionalmente, metales preciosos de los lodos como: Ag, Au, Pt, Pd, Se. [19]



Las placas deshojadas al final del proceso tienen una pureza final mayor a 99.99%Cu. Después de esta etapa, el cobre catódico ha aumentado su valor y puede pasar a procesos de conformado para ser convertido en productos funcionales como tubos, cables, alambres, por mencionar algunos. [20]

5.5.3 - Hidrometalurgia

La hidrometalurgia abarca todos aquellos procesos extractivos donde se disuelve el metal de interés mediante el uso de soluciones acuosas a partir de su mena o materiales de reciclaje. Además del tratamiento de concentrados, debido a su adaptabilidad y selectividad, los minerales óxidos y sulfuros de baja ley, también son tratados por esta vía.

Esta rama de la metalurgia está conformada por tres procesos principales (figura 7): la disolución (lixiviación), la concentración/purificación (extracción por solventes e intercambio iónico) y la precipitación (electrolítica y cementación). [21]

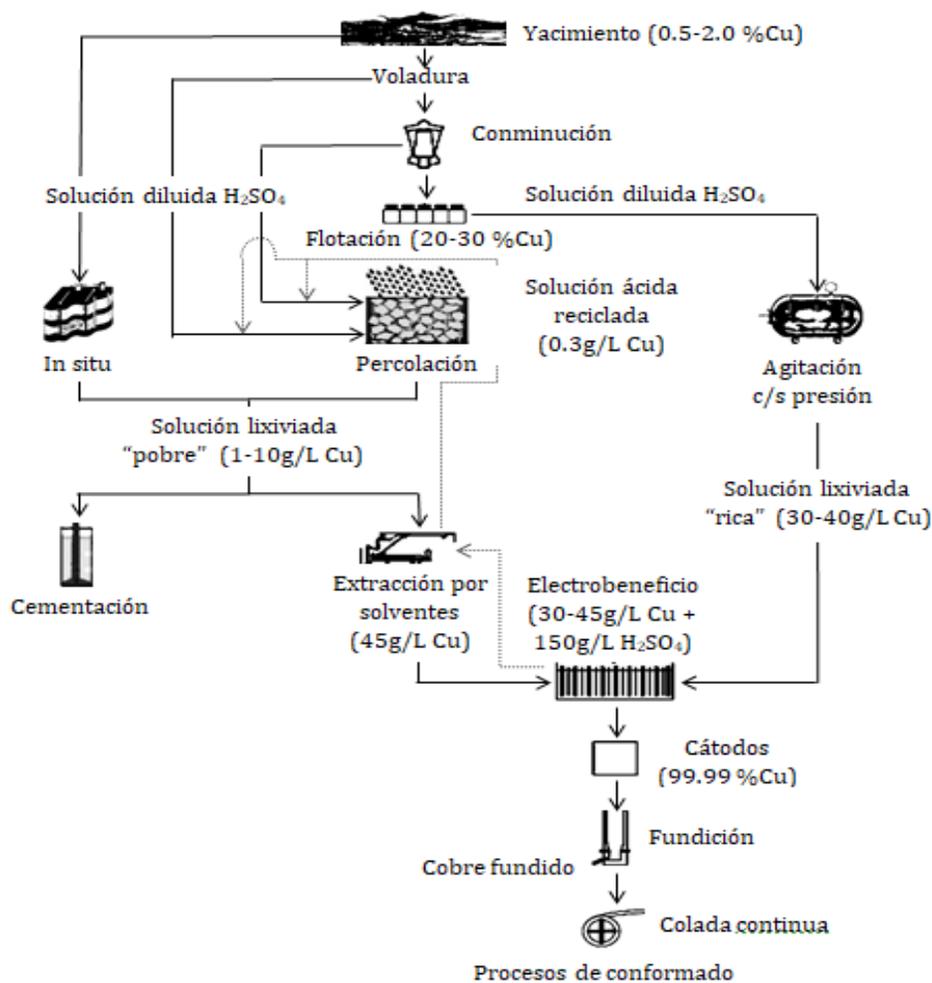


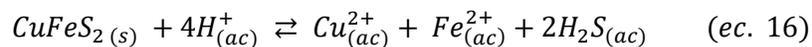
Figura 7. Procesamiento de cobre vía hidrometalúrgica. [3 modificada]

5.5.3.1 Disolución

El cobre es disuelto en esta etapa usando una solución diluida de H_2SO_4 para producir una solución de lixiviación cargada o *PLS* por sus siglas en inglés (Pregnant Leaching Solution).

Adicionalmente se tendrán metales secundarios provenientes de la ganga como impurezas, comúnmente elementos como: Pb, Mg, K, Zn, Mn, Fe, Al, Ca, entre otros. El residuo sólido generado es desechado en relaves de diques o vertederos, mientras que el PLS es alimentado al circuito de extracción de solventes.

La selección del agente lixivante se basa fundamentalmente en el tipo de mena y ganga, en su capacidad de ser regenerado y en el costo beneficio de usarlo. El ácido sulfúrico es el reactivo más usado en la lixiviación de minerales oxidados ya que son termodinámicamente más susceptibles a disolverse. (ec. 16). [22]



Para el caso de minerales sulfurados es necesaria la introducción de un agente oxidante que proporcione mejores características al sistema y eficiente el proceso, de otra forma, aunque la disolución se lleva a cabo, no lo hace de manera completa, como en el caso de la lixiviación ácida de la calcopirita.

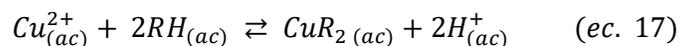
5.5.3.2 Concentración/purificación

La técnica de extracción por solventes "SX" (Solvent Extraction), es una de las más usadas al realizar funciones como la purificación, separación y concentración de los metales valiosos que se encuentran en el PLS de manera eficiente y relativamente económica. Los iones son capturados por una molécula organometálica que funge como un medio de intercambio para efectuar la partición selectiva del catión y generar un electrolito adecuado para el electrobeneficio.

Esta operación físico-química está fundamentada en la transferencia de masas dentro de un sistema de fase líquido-líquido, se basa en el principio en el que un ion metálico o soluto puede distribuirse en cierta proporción entre dos solventes inmiscibles (coeficiente

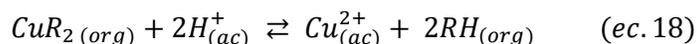
de reparto), uno acuoso y otro orgánico. Lo anterior se encuentra comprendido en dos partes:

1) *Circuito de extracción*: La fase acuosa que contiene al cobre e impurezas es depositada en un equipo mezclador, donde entra en contacto con la fase orgánica, ocasionando una extracción selectiva del cobre desde el PLS al orgánico (ec. 17).



La descarga se alimenta a un decantador donde se produce su separación por medio de la inmiscibilidad entre ambas partes, este procedimiento se repite para asegurar una máxima extracción; la fase acuosa resultante es recirculada al riego de lixiviación.

2) *Circuito de despojo*: La fase orgánica cargada y el electrolito agotado proveniente del electrobeneficio se alimentan a un nuevo equipo mezclador, este último, al tener una concentración mayor de iones H^+ , desestabiliza la estructura del extractante organometálico y libera al catión Cu^{2+} (ec. 18).



La solución es enviada a un decantador en donde ambas fases son separadas. La fase orgánica descargada es recirculada al circuito de extracción, mientras que la fase acuosa rica en cobre (30-45 g/L Cu), es introducida a las celdas de electrobeneficio. [23]

5.5.3.3 Electrobeneficio

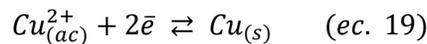
El electrobeneficio o electroobtención es la etapa terminal del procesamiento hidrometalúrgico de minerales, cuyo propósito es la producción de cátodos con una pureza superior al 99.99% a partir de la solución lixivante enriquecida proveniente de la extracción por solventes.

Los electrodos forman un circuito en paralelo, intercalando cátodos y ánodos dentro de la celda, que tiene las siguientes características:

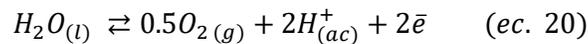
- Recubrimiento de la celda: concreto con recubrimiento polimérico.
- Electrolito: 30-45g/L de $CuSO_4$, 190g/L de H_2SO_4 e impurezas (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{2+}).

- Aditivos: Tiourea, guar.
- V_{celda} [V]: 1.3-1.5.
- i_{celda} [A/m²]: 360.
- # electrodos: 47C – 46A.
- Tiempo [días]: 7-9.

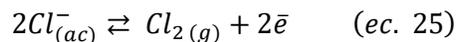
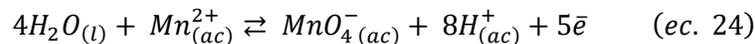
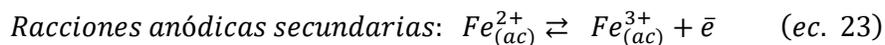
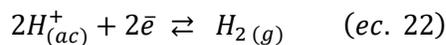
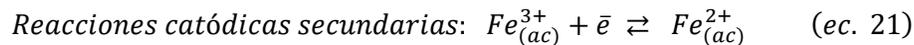
Mediante la aplicación de corriente eléctrica, el ion Cu^{2+} en el electrolito purificado de SX es reducido y depositado sobre el cátodo de acero inoxidable (ec. 19).



Mientras que el ánodo (fabricado de una aleación de Pb-Ag y microaleantes para evitar su degradación), al formar una capa pasiva ocasionada por el sobrepotencial, provoca la reacción de oxidación del agua (ec. 20).

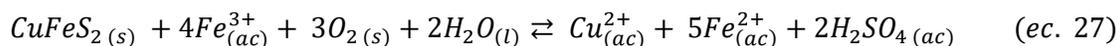
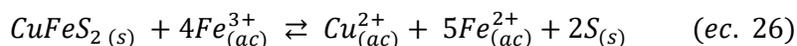


Debido a que no existe solubilidad del ánodo no se generan lodos anódicos, en contraste con la electrorefinación. Se debe tener especial cuidado en el control de impurezas puesto que consumen corriente, verificándose las siguientes reacciones redox secundarias (ec. 21 - ec. 25).



El ácido producido en el ánodo de la celda junto con el electrolito agotado de cobre son recirculados al circuito SX para alimentar el circuito de despojo, en tanto los cátodos de alta pureza obtenidos ya pueden ser comercializados. [24]

La disolución de calcopirita se caracteriza por tener reacciones complejas que varían según las condiciones experimentales usadas. Normalmente, la lixiviación férrica está representada por las siguientes reacciones químicas (ec. 26, ec. 27).



Cabe señalar que la verdadera problemática para la lixiviación de minerales sulfuros reside en su cinética, la cual es lenta. Actualmente no hay una teoría unánime que explique este fenómeno, no obstante, existen hipótesis en cuanto a la formación de la capa pasiva sobre la superficie de la calcopirita que disminuye su oxidación, cuya naturaleza puede atribuirse a: sulfuros bimetálicos, polisulfuros de cobre, precipitados de hierro o bien, a azufre elemental. [26]

5.7) Efecto catalítico-galvánico

Una interacción galvánica es inducida cuando dos metales diferentes están acoplados eléctricamente y expuestos al mismo medio, provocando la disolución de uno de los materiales.

Cualquier metal en la pareja puede o no oxidarse por sí mismo pero al entrar éstos en contacto ocurre una diferenciación de zonas, favoreciendo la corrosión en la parte anódica, mientras que en el cátodo disminuye o incluso se detiene, fenómeno denominado protección catódica.

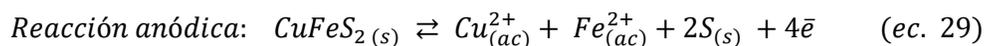
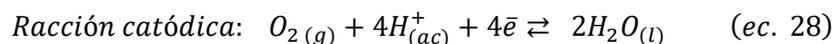
La diferencia de potencial entre las distintas especies participantes es la fuerza motriz que promueve las reacciones redox en el sistema. [27]

Lo descrito anteriormente también puede ser aplicado al área de los minerales con base en el potencial de reposo de algunas especies (tabla 1.2). Si se tiene una mezcla de sulfuros, el mineral más noble fungirá como cátodo, en tanto el más activo se comportará como el ánodo.

Tabla 1.2 Potencial de reposo de algunos sulfuros minerales a pH=4. [28]

Mineral	Fórmula	E [V] vs EEH
Pirita	FeS ₂	+ 0.66
Marcasita	FeS ₂	+ 0.63
Calcopirita	CuFeS ₂	+ 0.56
Esfalerita	ZnS	+0.46
Covellina	CuS	+ 0.45
Bornita	Cu ₅ FeS ₄	+ 0.42
Galena	PbS	+0.40
Argentita	Ag ₂ S	+ 0.28
Estibinita	Sb ₂ S ₃	+ 0.12
Molibdenita	MoS ₂	+ 0.11

La introducción de la pirita resulta en un aspecto benéfico en la lixiviación de cobre ya que ésta, al tener un potencial de reposo mayor respecto a la calcopirita, se encuentra protegida galvánicamente y propicia la oxidación del cobre (ec. 28, ec. 29). [29]



De igual forma, la introducción de la pirita como agente galvánico ayuda a disminuir el espesor de la capa pasiva formada sobre el mineral a lixiviar, principal factor de la baja cinética de disolución. [30, 34]

5.8) Teoría de bandas

Establece que los electrones de valencia en un material cristalino se encuentran sujetos a un potencial fluctuante, cuya periodicidad depende de su estructura cristalina.

La teoría de bandas nos permite explicar los fenómenos de conducción eléctrica y térmica en los sólidos, dando origen a la clasificación de materiales conductores, semiconductores y aislantes (figura 9). [31]

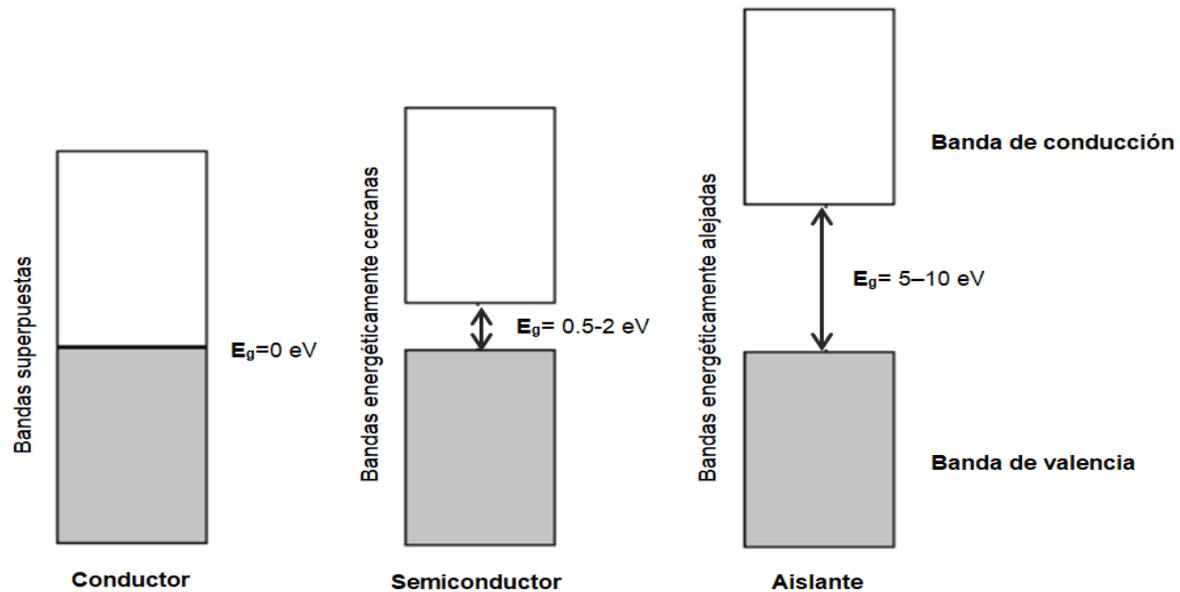


Figura 9. Estructura de banda energética de los materiales de acuerdo a su conductividad. [31 modificada]

Los minerales sulfuros utilizados para esta experimentación, con base en su energía de brecha, se clasifican dentro de los materiales semiconductores (tabla 1.3).

5.9) Teoría de semiconductores

Los semiconductores se caracterizan por poseer una resistividad eléctrica intermedia entre los materiales conductores y los aislantes. La brecha entre la banda de valencia llena y la de conducción vacía, es relativamente pequeña (en comparación con los aislantes), por lo que si se tiene una fuente energética adecuada, los electrones en la banda superior de valencia pueden ser promovidos a la banda de conducción.

Este grupo puede dividirse en 2 clasificaciones:

1) *Semiconductores intrínsecos*: Son aquellos compuestos exclusivamente de un solo tipo de átomos, en donde cada uno tiene cuatro electrones de valencia que comparte con sus vecinos adyacentes, formando cuatro enlaces covalentes.

De esta forma, cada átomo posee ocho electrones de valencia que crean la red cristalina, en la cual, éstos no se desplazan fácilmente, llegando a comportarse como un aislante, pero algunos pueden separarse del enlace al incidirse energía y propiciar la conducción eléctrica.

2) *Semiconductores extrínsecos*: Son aquellos sometidos a un proceso de impurificación llamado dopaje, con la finalidad de cambiar sus propiedades como el aumento de su conductividad. Dependiendo del tipo de dopante se puede distinguir:

-Semiconductor tipo “p”: Se usan elementos trivalentes ($3e^-$ de valencia) por lo que no se aportan los electrones necesarios para formar los cuatro enlaces covalentes, ocasionando defectos por ausencia electrónica en la red denominados “huecos”. Se originan estados localizados cerca de la banda de valencia que reciben electrones y generan huecos en ésta, por lo que son materiales aceptores de electrones.

-Semiconductor tipo “n”: Se usan elementos pentavalentes ($5e^-$ de valencia), formando estados localizados cerca de la banda de conducción, aportando hacia ésta, electrones excedentes que se mueven libremente por la red (aumentando la conductividad). Por tal motivo, a estos materiales se les conoce como donadores de electrones. [32]

Con base en lo anterior, en la tabla 1.3 se puede encontrar la clasificación de los minerales usados en esta experimentación.

Tabla 1.3 Propiedades de algunos minerales semiconductores sulfuros [33-35], [36-37].

Mineral	Fórmula	Tipo	Energía de Brecha “E _g ” [eV]
Pirita	FeS ₂	n, p	0.95
Calcopirita	CuFeS ₂	N	0.53
Esfalerita	ZnS	N	3.67
Molibdenita	MoS ₂	P	2.9*

**Reportado para MoO₃*

6. Metodología

6.1) Diagrama de flujo

La metodología experimental fue dividida en tres etapas (figura 10), correspondientes a: Caracterización mineral (determinación de la distribución granulométrica, de su morfología y de su composición), pruebas de lixiviación (acondicionamiento del sistema y desarrollo del experimento) y monitoreo del sistema (parámetros a estudiar).

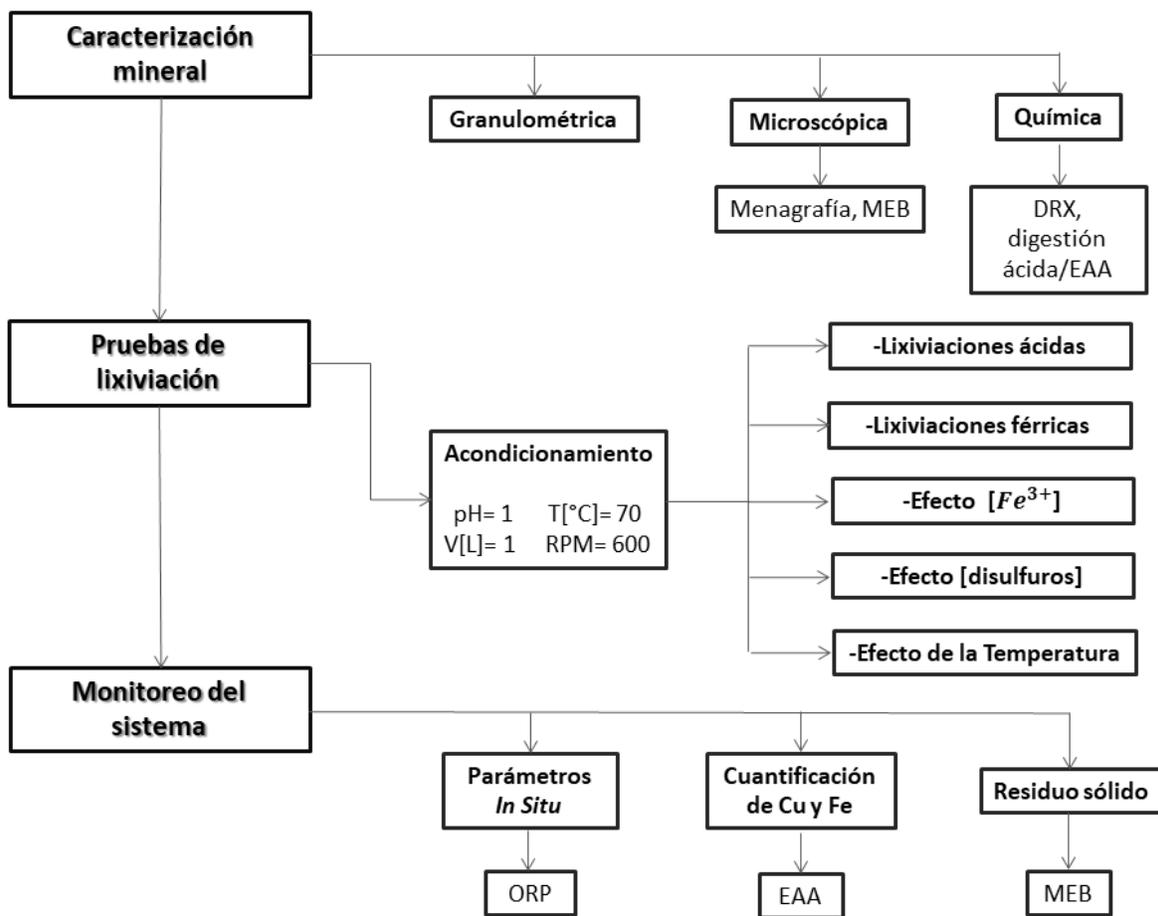


Figura 10. Esquema resumido de la metodología empleada.

6.2) Caracterización de muestras minerales

6.2.1 - Caracterización granulométrica:

En la presente investigación fueron utilizados minerales sulfurados proporcionados por *Grupo México*, provenientes de la unidad minera “La Caridad” localizada en el municipio de Nacozari de García, Sonora.

La calcopirita y la molibdenita fueron procesadas dentro de la unidad minera (conminución y flotación), mientras que la pirita de alta pureza fue procesada en el laboratorio de Beneficio de Minerales de la Facultad de Química, Edificio D (UNAM). Se utilizó una trituradora de quijadas de la marca *Joy*, seguida de una molienda dentro de un molino cerámico con bolas de alúmina para evitar su contaminación. Cada concentrado se pasó por un conjunto de cribas colocadas en un rot-tap *RX-29* de la marca *TYLER*. Transcurrido el tiempo de residencia de 25 minutos, el contenido de cada criba fue pesado en una balanza analítica *Mettler AE 240*.

6.2.2 - Caracterización microscópica:

6.2.2.1 Menagrafía

Las briquetas de cada mineral, preparadas con resina de colada en frío, fueron sometidas a desbaste grueso y fino, posteriormente las piezas se colocaron en una máquina pulidora *Jean Wirtz*, usando como abrasivo sílice en suspensión hasta alcanzar un pulido a espejo. Las piezas fueron observadas usando un microscopio de luz reflejada *Zeiss Primotech* y un analizador de imágenes *ZEN 2 lite*.

6.2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología de las partículas minerales se observó a través del Microscopio Electrónico de Barrido *Jeol-JSM910*. Las zonas de interés fueron caracterizadas de manera semicualitativa usando la técnica de Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) por medio de un Microanálisis *Aztec*.

6.2.3 - Caracterización química:

6.2.3.1 Difracción de Rayos X

Los residuos sólidos finales de cada prueba fueron identificadas cualitativamente mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), utilizando un equipo *Brucker, D8 Advance*.

6.2.3.2 Digestión ácida

Para obtener los elementos de interés en solución iónica, se llevó a cabo la digestión ácida de los concentrados, utilizando reactivos de grado analítico y agua desionizada. Para el análisis de metales en la solución se utilizó un equipo de Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) *Perkin Elmer, AAnalyst400*.

6.3) Pruebas de lixiviación de calcopirita

Las pruebas experimentales fueron desarrolladas en un reactor tipo “*Kettler*” de vidrio y tapa de acero inoxidable, con capacidad máxima de 3L. Para asegurar una agitación homogénea se utilizó una hélice de cuatro álabes hecha de acero inoxidable 316, embonada en un motor *Heidolph RZR1* fijado en 600 rpm. El reactor fue calentado a 70°C mediante una resistencia eléctrica externa a través de un control digital, usando un termopar tipo J inmerso en la solución. Todas las pruebas se desarrollaron a valores de pH=1 (H₂SO₄) a fin de evitar la precipitación de jarositas. Para medir este parámetro se utilizó un electrodo combinado para medir pH con referencia interna de Ag/AgCl acoplado a un equipo *OAKTON 510*.

Las pruebas de lixiviación fueron segmentadas en 3 grupos con la finalidad de analizar la influencia de cada variable asignada:

- 1) Se estudió la lixiviación de calcopirita usando ácido sulfúrico (lixiviación ácida), sulfato férrico (lixiviación férrica) y adición de pirita, de molibdenita y de una mezcla de ambos disulfuros. La cantidad de calcopirita y pirita o molibdenita se mantuvo constante cada uno en 10g/L, teniendo un 2%wt de sólidos en pulpa.

- 2) Se estudió el efecto del ion férrico en la lixiviación de calcopirita. La cantidad de pirita se mantuvo constante en 10g/L y el agente oxidante (ion férrico) se varió en las siguientes concentraciones: 6, 12, 18, 24, 30 y 36 g/L, cuyos valores corresponden aproximadamente a 50, 100, 150, 200, 250 y 300% de lo estequiométricamente requerido.
- 3) Para el estudio del efecto de la concentración de disulfuro (pirita), se varió la concentración de ésta a: 0, 50, 100 y 150% respecto a la concentración de la calcopirita usada, manteniendo fija la concentración de férrico en 30g/L.
- 4) Para el estudio del efecto de la temperatura en la lixiviación (30, 50 y 70°C), se seleccionó la prueba en la que se obtuvo la mayor extracción de cobre, prueba "H" (30g/L Fe³⁺ y 10g/L Py).

6.4) Monitoreo del sistema

Las pruebas fueron monitoreadas periódicamente durante un lapso de 8 horas, tomando lecturas de potencial redox y alícuotas del sistema cada 60 minutos. Para medir el potencial se utilizó un electrodo de platino combinado con referencia interna de Ag/AgCl conectado a un potenciómetro *BECKMAN 145*. Las alícuotas fueron diluidas y analizadas usando un equipo de Espectrometría de Absorción Atómica (EAA) *Perkin Elmer, AAnalyst400*.

7. Resultados y análisis

En la tabla 1.4 se presentan las abreviaturas de las distintas fases minerales observadas y que se describirán más adelante.

Tabla 1.4 Abreviaturas de minerales identificados menagráficamente.

Nombre	Fórmula Química	Abreviatura
Bornita	Cu_5FeS_4	Bo
Calcopirita	CuFeS_2	Cp
Covellina	CuS	Cv
Cuarzo	SiO_2	Qz
Pirita	FeS_2	Py
Molibdenita	MoS_2	Mo

7.1) Caracterización de muestras minerales

7.1.1 - Caracterización granulométrica

En la figura 11 se presenta el análisis granulométrico característico para cada concentrado mineral.

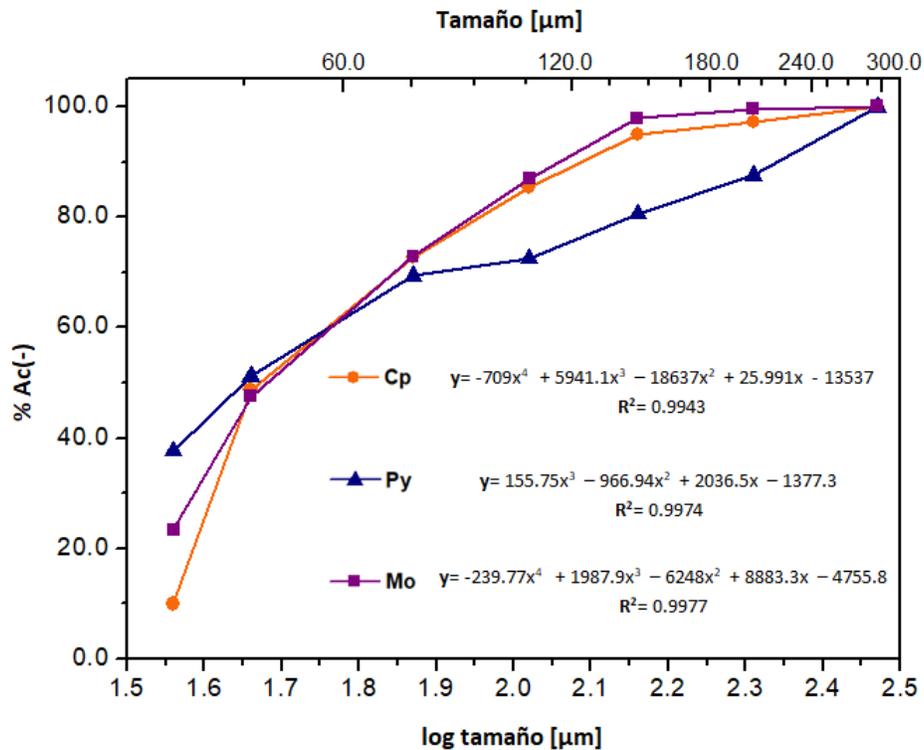


Figura 11. Distribución del tamaño de partícula de los concentrados minerales usados.

En la figura 11, se observa que los tres minerales poseen una granulometría cerrada antes del 50% Ac(-), siendo la pirita quien tiene el intervalo más estrecho de 35-45 μm , seguido de la calcopirita y la molibdenita con un intervalo aproximado a 35-50 micras. Los valores anteriores se consideran una característica adecuada ya que proporcionarán una mayor área de contacto dentro del sistema.

En el %Ac(-) subsecuente se observa una tendencia abierta, donde la pirita muestra una mejor distribución de la granulometría, ya que al 80 %Ac(-) se tiene un tamaño aproximado a 145 micras, en tanto la calcopirita y la molibdenita se acercan a 90 μm .

Cabe señalar que este último par de minerales proporcionados por Grupo México tienen una tendencia asintótica después de un tamaño superior a 145 micras, en tanto, la Py que fue reducida en el laboratorio de Beneficio tuvo mayor correlación, sin embargo, fue en la que se obtuvo un mayor porcentaje de finos, menores a 35 micras. Lo anterior puede atribuirse a que los concentrados proporcionados por la minera ya pasaron por un proceso de molienda y flotación, en tanto la pirita sólo fue molida, así como al tipo de equipos utilizados para el proceso de conminución, al comportamiento y a las características propias de cada mineral, entre otros factores.

7.1.2 - Caracterización microscópica

7.1.2.1 Menografía

La identificación y descripción de las fases minerales correspondientes a los distintos concentrados, se describen a continuación (figuras 12 a 14).

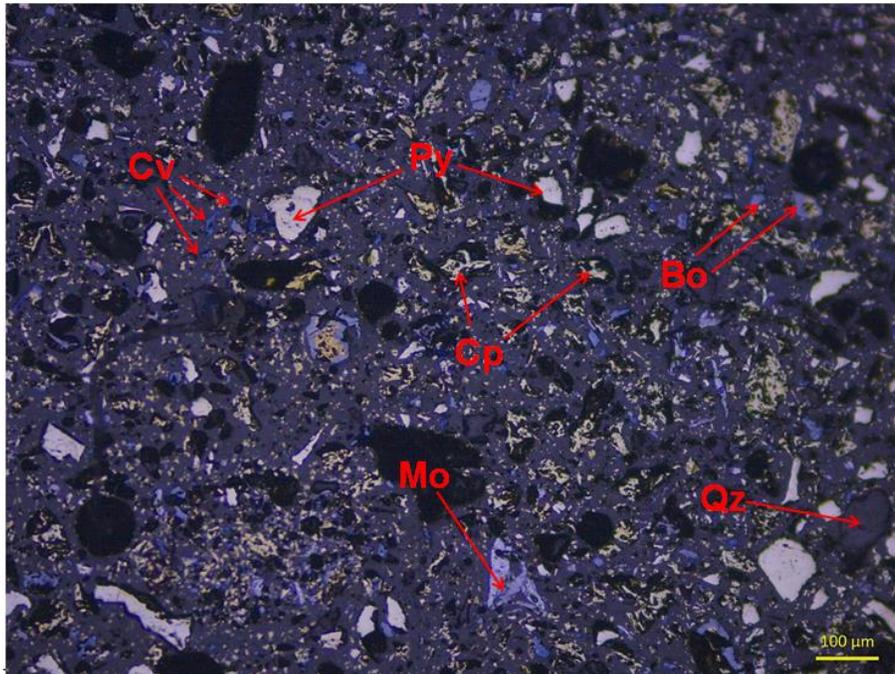


Figura 12. Menografía del concentrado de calcopirita observada bajo luz polarizada plana a 10X.

Observando a detalle la figura 12, se puede apreciar que la fase predominante es la Cp de forma anhedral con un color metálico intenso amarillo latón, secundando en mayor proporción la Py con forma subhedral y color amarillo blancuzco, cabe resaltar que es el mineral con la mayor reflectividad de todos los presentes. Le sigue en predominancia la fase Bo y Cv que se encuentran en los bordes de la Cp y reemplazando totalmente a granos pequeños de Cp, poseen una forma anhedral y un color grisáceo claro para el primero y una tonalidad azulada para el segundo, ambos presentan una reflectividad media en comparación con los minerales anteriores. El mineral de molibdenita posee una forma anhedral y con una reflectividad menor respecto a los anteriores, tiene un color característico gris-morado y un hábito tabular deformado. Por último, se observa en la parte inferior izquierda una partícula de cuarzo gris oscura, opaca y anhedral.

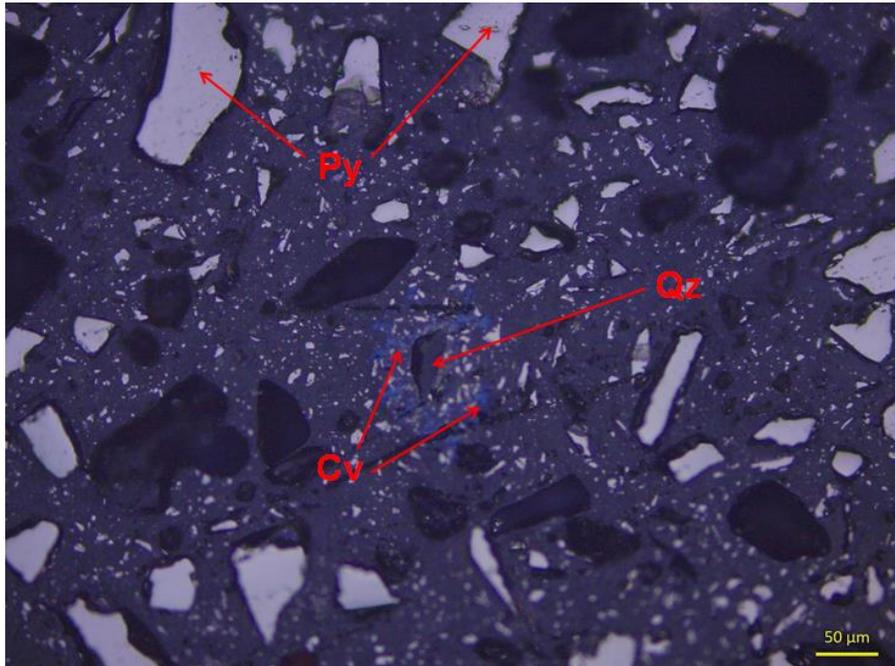


Figura 13. Menografía del concentrado de pirita observada bajo luz polarizada plana a 20X.

En la figura 13 se observa en su mayoría partículas subhedrales de Py, con un tamaño promedio entre 50 y 70 micras, posee un hábito cúbico y un color amarillo blancuzco, teniendo una reflectividad alta respecto a las fases restantes. En la parte central de la imagen existe una partícula anhedral de cuarzo de color gris oscuro, la cual no posee reflectividad y tiene un tamaño aproximado a 25 micras. Alrededor de esta última partícula descrita, se aprecia una fase con un tamaño aproximado a 10 micras de color azul correspondiente a la Cv, presentando una reflectividad media y una forma anhedral.

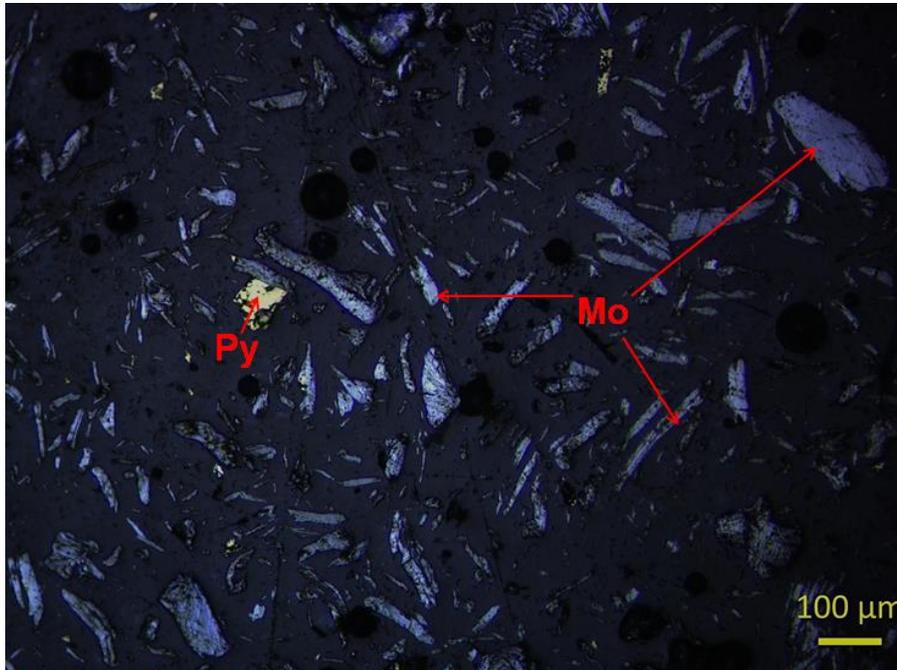


Figura 14. Menografía del concentrado de molibdenita observada bajo luz polarizada plana a 10X.

En la figura 14, se observa en su mayoría una fase morada-grisácea subhedral con poca reflectividad perteneciente a la molibdenita (Mo), la cual, posee tamaño de partícula menor a 150 micras y un hábito tabular, en donde la mayoría de los granos se encuentran deformados. También, se aprecia la pirita (Py) de coloración amarilla latón de forma subhedral y una alta reflectividad con un tamaño aproximado a 70 micras.

7.1.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

Las siguientes imágenes (figuras 15-17) fueron tomadas antes de someter los concentrados minerales a las distintas pruebas de lixiviación.

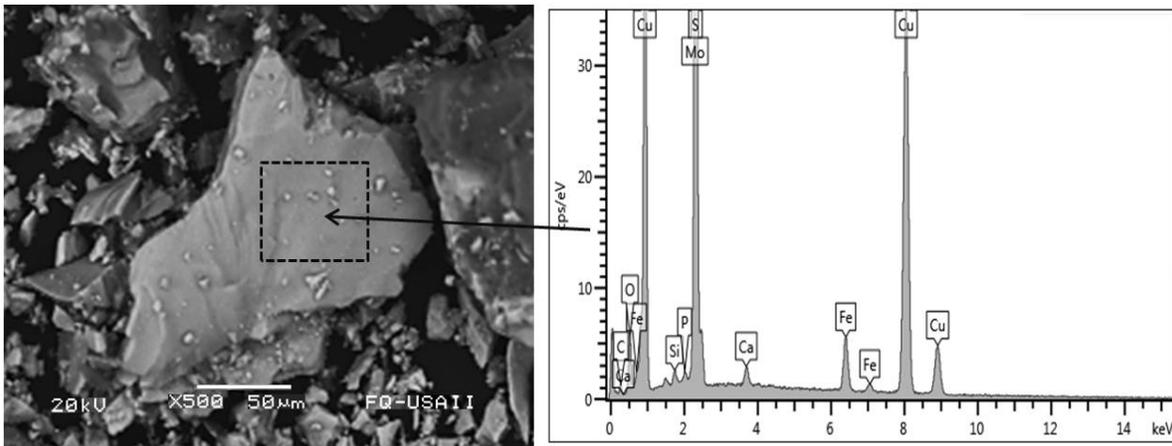


Figura 15. Partícula de calcopirita antes de ser lixiviada observada a 500X (lado izquierdo). Microanálisis químico semicuantitativo obtenido por la técnica de EDX (lado derecho).

En la micrografía de la calcopirita (figura 15), se observa un cristal anhedral de tamaño aproximado a 150 µm, en cuya superficie se aprecian partículas compuestas por: Mo, P, Si, Ca, C y O.

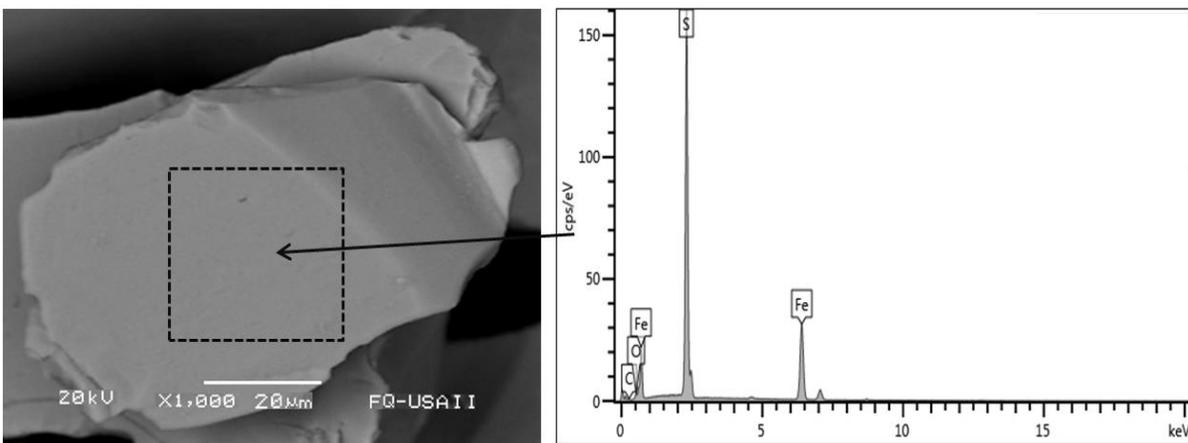


Figura 16. Partícula de pirita antes de ser lixiviada observada a 1000X (lado izquierdo). Microanálisis químico semicuantitativo obtenido por la técnica de EDX (lado derecho).

Se observa en la figura 16 un cristal subhedral de pirita con superficie lisa y un tamaño de 80 μm , el microanálisis muestra elementos traza como C y O.

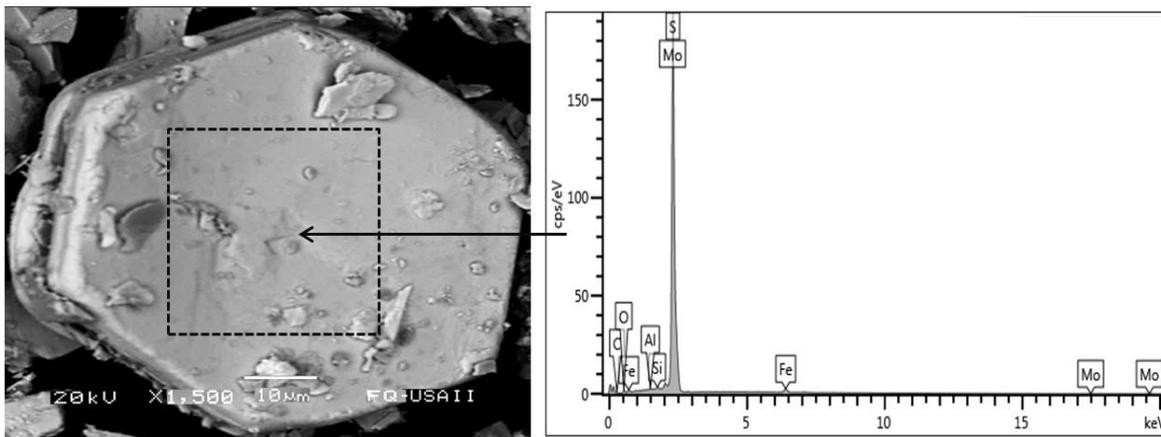


Figura 17. Partícula de molibdenita antes de ser lixiviada observada a 1500X (lado izquierdo). Microanálisis químico semicuantitativo obtenido por la técnica de EDX (lado derecho).

En la partícula de molibdenita (figura 17), se observa un cristal euhedral de aproximadamente 60 μm y un hábito hexagonal perfectamente definido. Sin embargo, sobre su superficie se observan trazas pequeñas de elementos como: Al, Si, Fe, C y O.

7.1.3 - Caracterización química:

7.1.3.1 Difracción de Rayos X

Las distintas fases minerales de cada concentrado fueron identificadas mediante el uso de la técnica de DRX, obteniéndose los siguientes resultados (figuras 18-20):

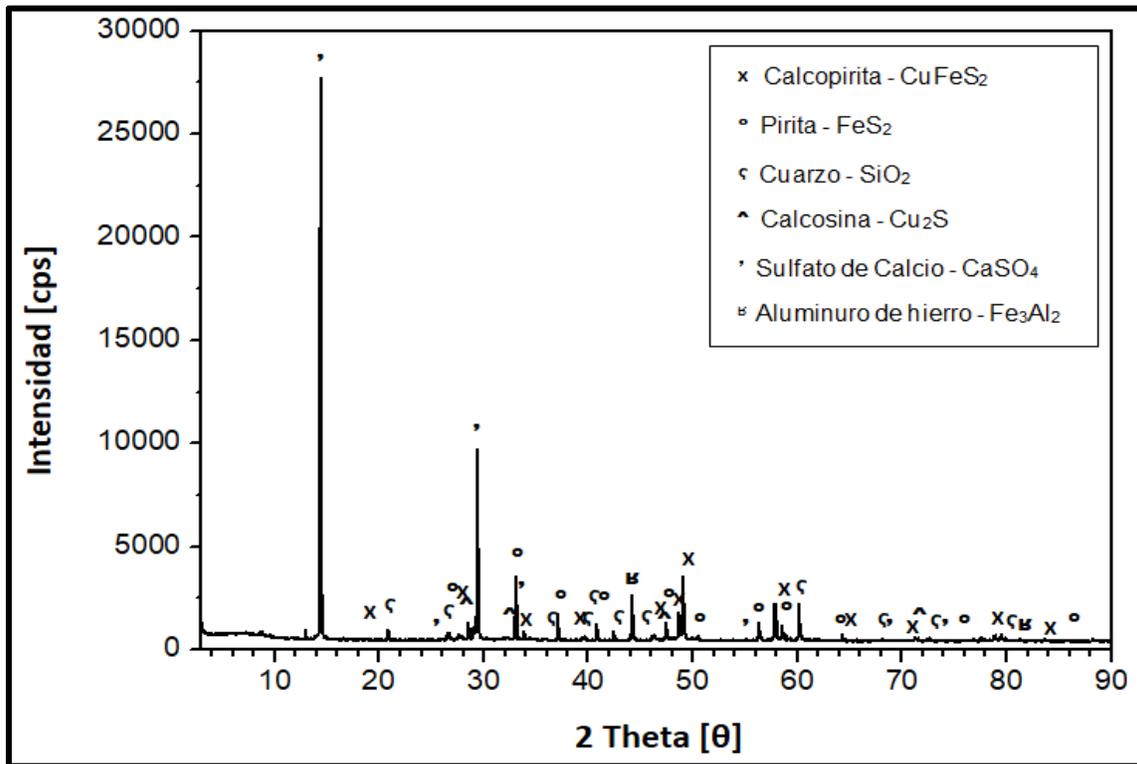


Figura 18. Difractograma de Rayos X del concentrado de calcopirita.

Para el concentrado de calcopirita (figura 18), se observa que es el concentrado con mayores impurezas, siendo la pirita (FeS_2) el mineral secundario en mayor porcentaje, seguido de un mineral de cuarzo (SiO_2), calcosina (Cu_2S), sulfato de calcio (CaSO_4) y aluminuro de hierro (Fe_3Al_2).

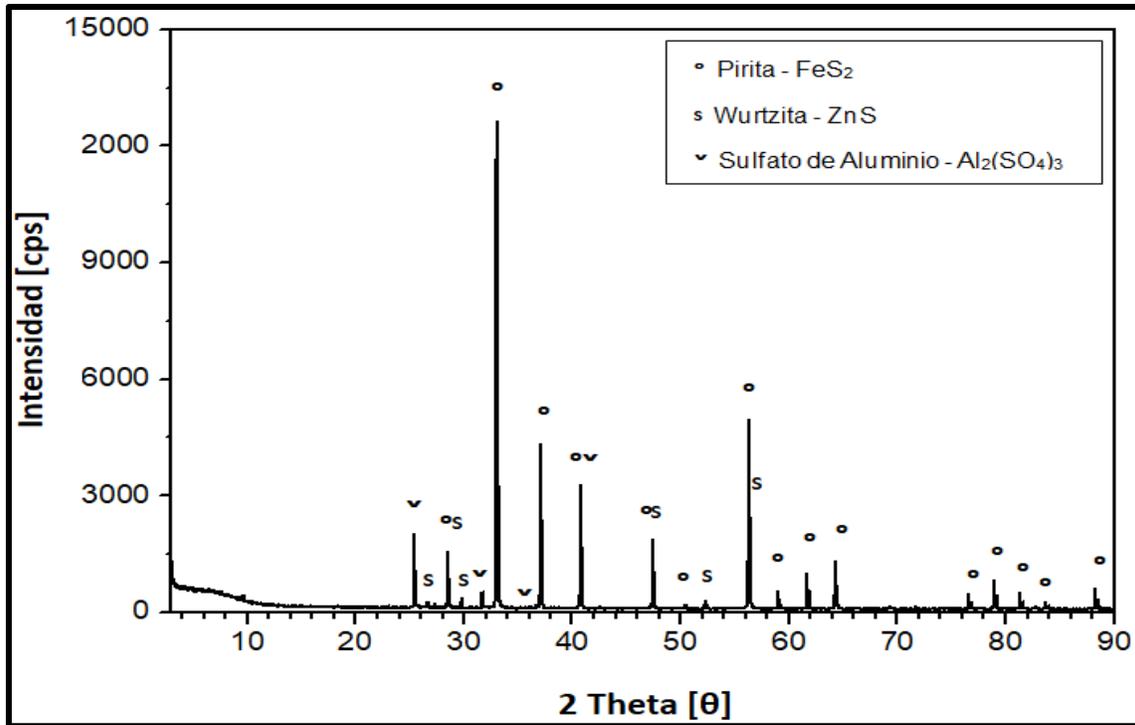


Figura 19. Difractograma de Rayos X del concentrado de pirita.

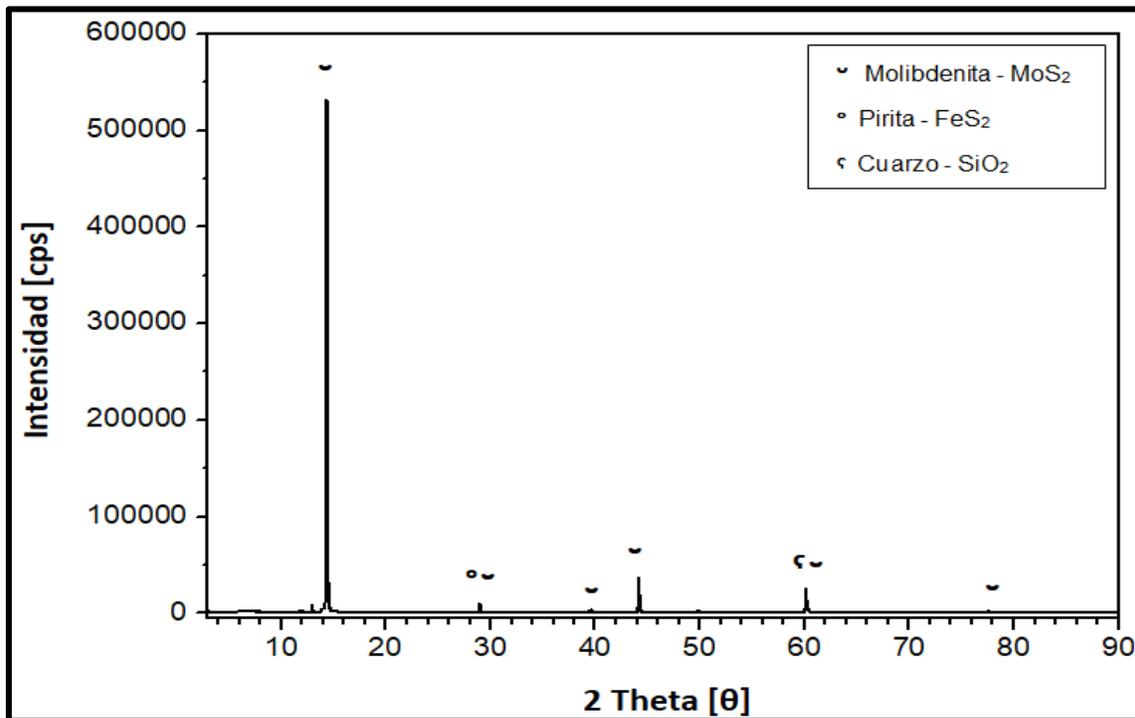


Figura 20. Difractograma de Rayos X del concentrado de molibdenita.

Respecto al concentrado de pirita (figura 19), éste contiene como minerales secundarios a la wurtzita (ZnS), que es un polimorfo de la esfalerita y en menor proporción sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).

En la figura 20 se puede apreciar que el concentrado de molibdenita es el menos impuro (cualitativamente) de todos los concentrados usados, ya que las intensidades de las reflexiones de los compuestos asociados como la pirita (FeS_2) y el cuarzo (SiO_2), son muy pequeñas.

7.1.3.2 Digestión ácida

La cuantificación de los elementos de interés (Cu y Fe) de cada una de las muestras minerales obtenida por digestión ácida, fue realizada por medio de la técnica de EAA, obteniendo los siguientes resultados (tabla 1.5):

Tabla 1.5. Ley de los concentrados minerales.

Muestra	%Cu	%Fe
Cp	20.01	30.11
Py	< LD	45.76
Mo	0.5	1.75

El concentrado de calcopirita muestra un porcentaje de cobre aceptable con base a lo reportado en la sección de flotación (20-30% Cu), mientras que la cantidad de hierro en este mineral al igual que el de la pirita, es muy cercano al porcentaje teórico. En el caso de la molibdenita, se tienen porcentajes bajos ya que los elementos cuantificados no se encuentran dentro de su estructura y son trazas de minerales secundarios en el concentrado.

7.2) Pruebas de lixiviación de calcopirita

Las condiciones específicas de las pruebas de lixiviación realizadas a 70°C, se encuentran detalladas en la tabla 1.6:

Las pruebas A, B, M, U corresponden a las lixiviaciones ácidas, las pruebas C, D, N, V corresponden a las lixiviaciones férricas. Por otra parte, el efecto de la concentración del ion férrico se encuentra evaluado en las pruebas E, D, F, G, H, I el efecto de la concentración del disulfuro se analiza en las pruebas J, K, L y para el efecto de la temperatura se seleccionó la prueba H y se realizó a 30 y 50°C.

Tabla 1.6 Condiciones de trabajo en las pruebas de lixiviación.

Prueba	Cp [10 g]	Py [g]	Mol [g]	Fe ³⁺ [g/L]
A	✓	x	x	x
B	✓	10	x	x
M	✓	x	10	x
U	✓	5	5	x
C	✓	x	x	12
D	✓	10	x	12
N	✓	x	10	12
V	✓	5	5	12
E	✓	10	x	6
D	✓	10	x	12
F	✓	10	x	18
G	✓	10	x	24
H	✓	10	x	30
I	✓	10	x	36
J	✓	x	x	30
K	✓	5	x	30
L	✓	15	x	30
H _{30°C}	✓	10	x	30
H _{50°C}	✓	10	x	30

7.2.1 - Lixiviaciones ácidas

7.2.1.1 Monitoreo de ORP

En la figura 21 se observa el cambio en el potencial durante la lixiviación ácida de calcopirita.

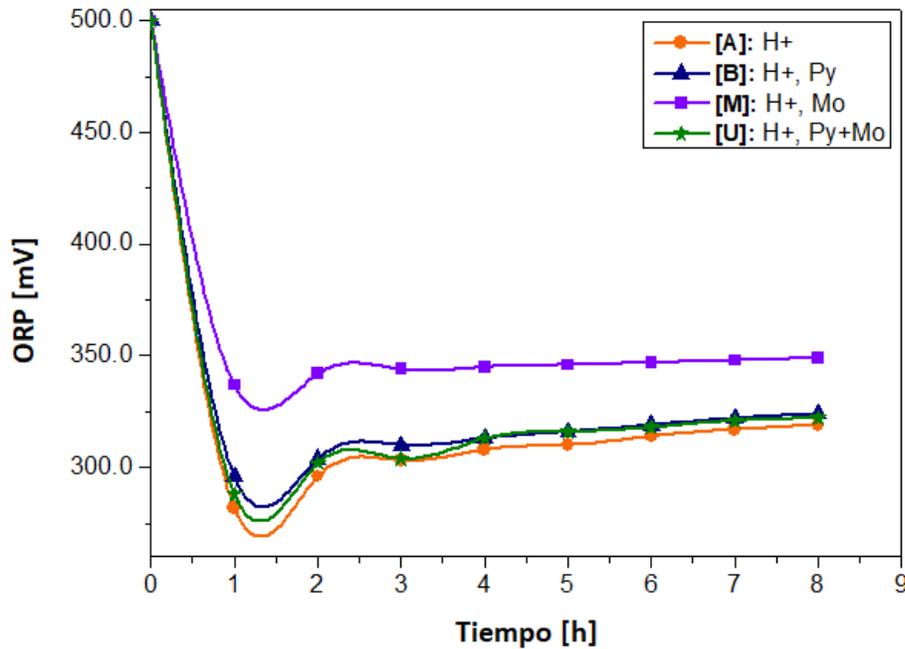


Figura 21. Evolución del ORP [mV] en la lixiviación ácida y asistida de la calcopirita a pH=1 y T=70°C.

En la lixiviación ácida el valor inicial aproximado de 500 mV se encuentra establecido por el medio lixivante. Todas las pruebas disminuyen su potencial durante la primera hora debido al desarrollo de equilibrios de los minerales con la solución y al ataque del ion hidronio a la capa superficial del mineral. En las horas siguientes se tiene un ligero aumento debido al incremento en la liberación de iones al medio, como consecuencia de la disolución de la calcopirita.

Las pruebas A, B y U muestran una tendencia similar al presentar cambios muy pequeños entre sí, respecto a la prueba M, el potencial en un inicio presenta menor disminución y tiene un comportamiento constante en el lapso subsecuente, esto se puede atribuir a que la molibdenita no funge como un mineral semiconductor eficiente bajo condiciones ácidas, respecto a la pirita.

7.2.1.2 Concentración de Fe

La disolución de hierro proveniente de la pirita en la lixiviación ácida se encuentra expresada en la figura 22.

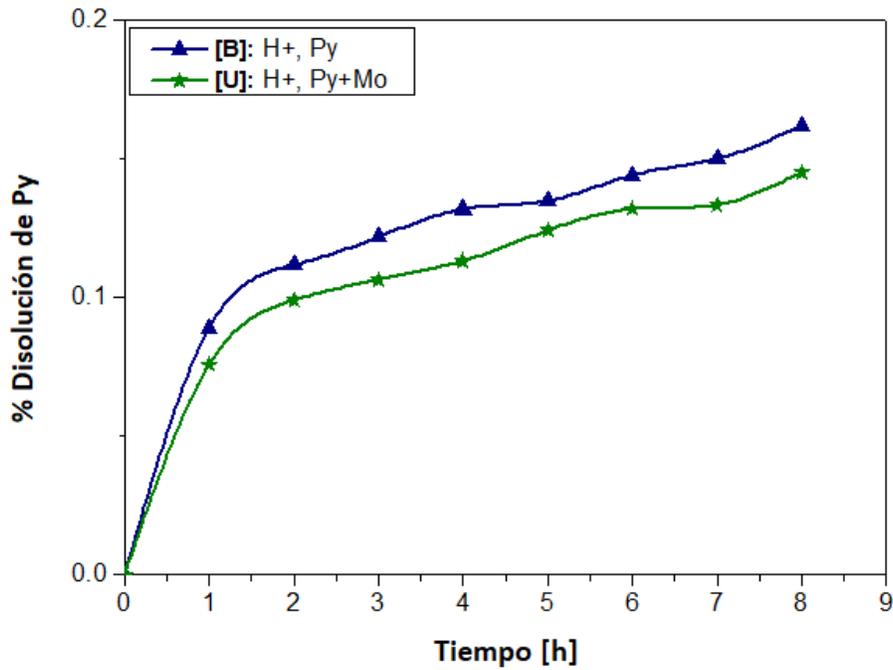


Figura 22. Disolución de pirita en la lixiviación ácida y asistida de calcopirita a pH=1 y T=70°C.

Se observa que el ataque del ion H^+ , tiene un efecto casi nulo sobre la pirita, logrando un 0.15% de disolución, seguido de la combinación de ambos disulfuros con 0.14%. La degradación de la pirita es prácticamente nula y el poco hierro cuantificado se atribuye a su alto porcentaje en la fórmula química de la pirita, en tanto la molibdenita al no tener hierro en su estructura no se incluyeron las mediciones.

7.2.1.3 % Extracción de Cu

En la figura 23 se muestra la evolución en la extracción de cobre en medio ácido después de ocho horas de experimentación.

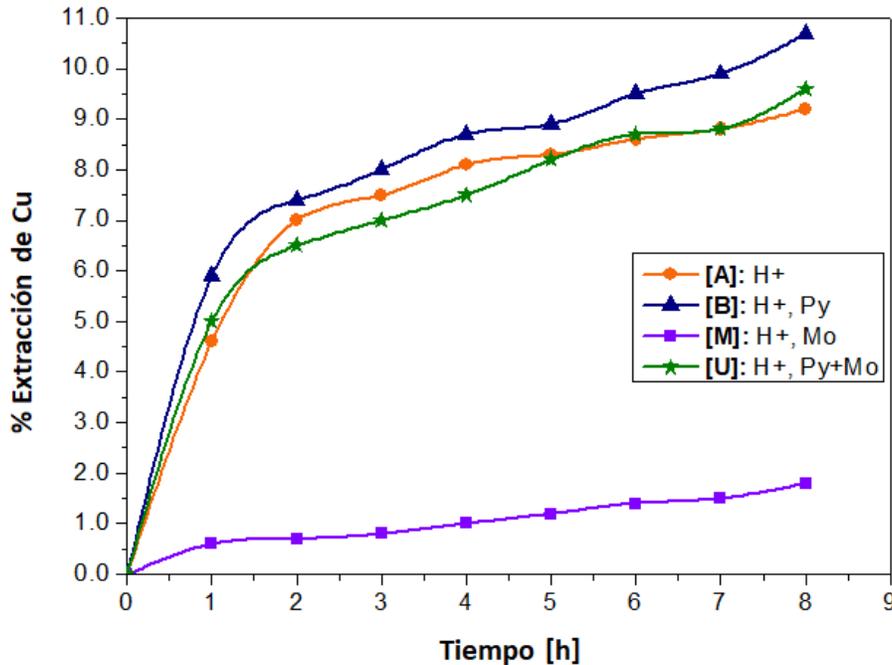


Figura 23. Extracción del cobre en la lixiviación ácida y asistida de la calcopirita a pH=1 y T=70°C.

Las pruebas de lixiviación de calcopirita en presencia de disulfuros muestran porcentajes de extracción de cobre muy bajos, esto nos proporciona un panorama más amplio sobre la acción neta de los disulfuros y el efecto catalítico.

La prueba "M" es la prueba con menor extracción de cobre (1.8%), debido a que la Molibdenita es un mineral menos activo que la Calcopirita, lo que termodinámicamente sería el mineral a oxidarse, razón por la cual el efecto catalítico-galvánico no se lleva a cabo. En la prueba "A", el efecto del ion H^+ proporciona una extracción rápida durante las primeras 4 horas, después de este tiempo, la fuerza motriz comienza a disminuir, extrayendo un porcentaje final de cobre del 9.2. Por otra parte, con la mezcla de disulfuros (prueba "U"), se tiene un porcentaje menor respecto a la condición anterior y a partir de la quinta hora, la rapidez de extracción se incrementa superando un 0.4% de cobre en disolución, en comparación con la lixiviación ácida. Por último, la prueba con mayor

porcentaje de cobre en disolución fue la prueba “B” ya que desde el inicio hasta el final de la experimentación, tuvo una tendencia mayor respecto a las anteriores, por lo que la pirita es el mineral más eficiente en el transporte de electrones hacia la calcopirita.

7.2.2 - Lixiviaciones férricas

7.2.2.1 Monitoreo de ORP

En la figura 24 se presenta un indicativo de la tasa de reducción del ion férrico al ion ferroso ocurrida en la lixiviación con medio oxidante de calcopirita.

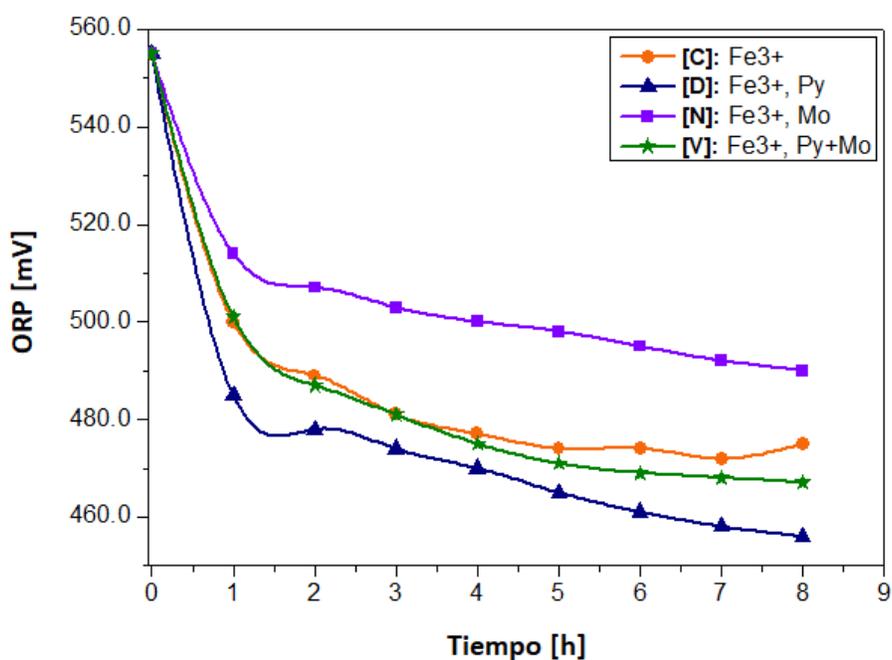


Figura 24. Evolución del ORP [mV] en la lixiviación férrica asistida de la calcopirita a pH=1 y T=70°C.

La influencia del ion férrico al ser un ácido de Lewis más grande incrementa hasta 555mV el potencial de la solución, impuesto por la ecuación de Nernst (ec. 30), por lo cual, este valor inicial se atribuye a la mayor concentración de la especie férrica sobre la ferroso, confiriéndole al medio una condición más oxidante.

$$E = E^0 + \frac{2.303 RT}{nF} \log \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} \quad (ec. 30)$$

Todas las pruebas disminuyen su potencial durante la experimentación, siendo en la primera hora, en donde ocurre la diferencia más radical. En la prueba "N", se observa el menor cambio, por lo que la reducción del hierro no es tan rápida en comparación con las otras pruebas. En las pruebas "C" y "V", se tienen tendencias similares durante las primeras 3 horas, sin embargo, la lixiviación férrica no alcanza la rapidez suficiente de transporte electrónico hacia la calcopirita, en contraste con la adición de pirita que acelera el fenómeno de transporte, propiciando que sea más eficiente el intercambio electrónico a través de la reducción del ion férrico, este efecto es más notable en la prueba "D".

7.2.2.2 Concentración de Fe

La disolución de hierro proveniente de los disulfuros en medio oxidante presenta la siguiente tendencia (figura 25).

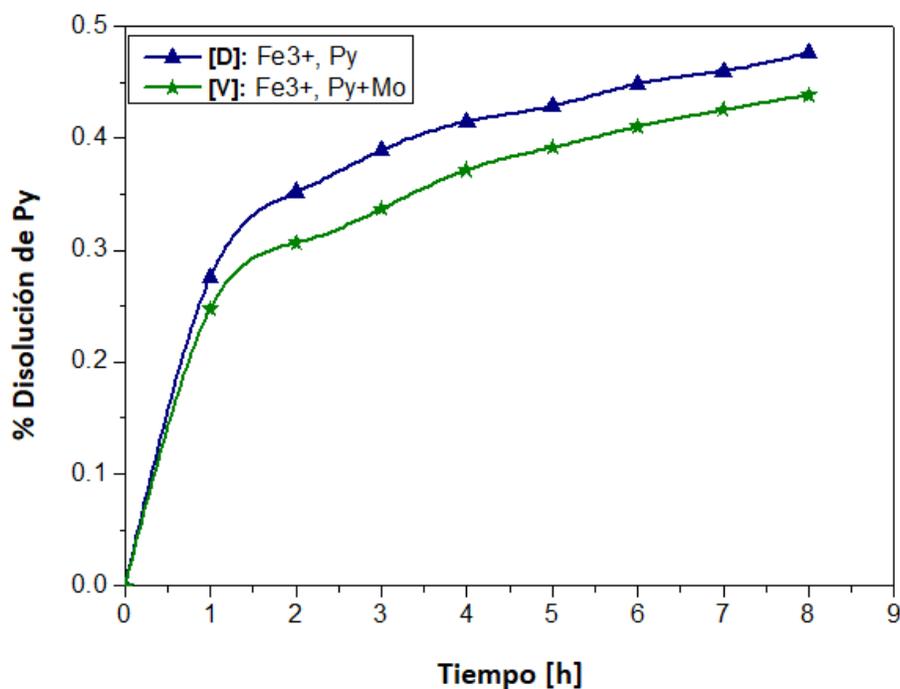


Figura 25. Disolución de pirita en la lixiviación férrica asistida de la calcopirita a pH=1 y T=70°C.

Se establece que la pirita tiene una mayor disolución respecto a la molibdenita, puesto que éste es un mineral refractario, además de no poseer hierro (elemento cuantificado) dentro de su estructura.

7.2.2.3 % Extracción de Cu

En la figura 26 se observa la disolución de calcopirita utilizando al ion férrico como agente oxidante.

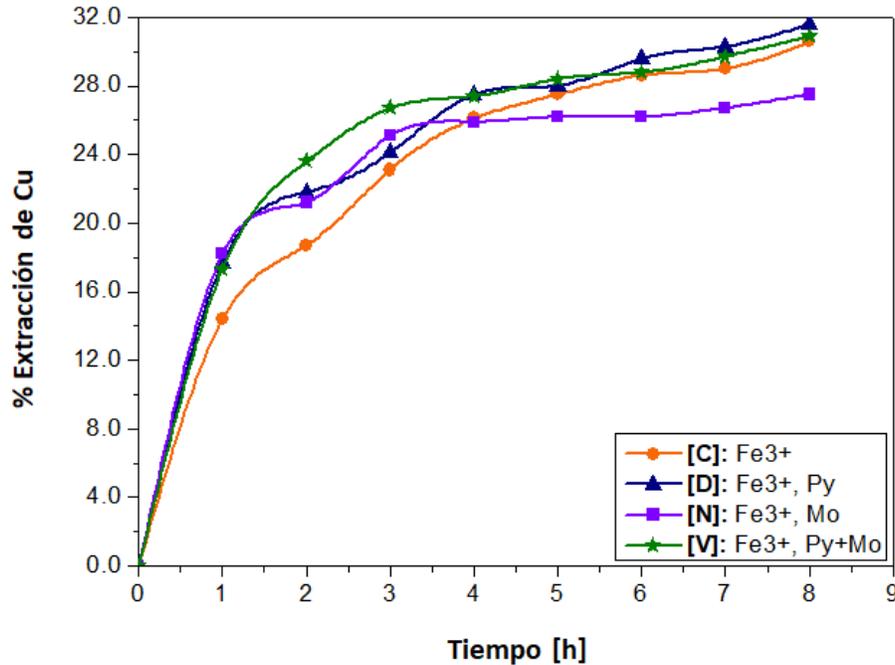


Figura 26. Extracción de cobre en la lixiviación férrica y asistida de la calcopirita a pH=1 y T=70°C.

En primera instancia se observa que el ion férrico ayuda a mejorar la lixiviación de calcopirita, desde la primera hora de experimentación, se obtuvieron resultados mayores a cualquier prueba de lixiviación ácida, por lo que el ataque del catión férrico tiene mayor influencia en la mejora cinética que el ion H⁺.

En la prueba "D" con la adición de pirita, se extrajo la mayor cantidad de cobre en el lapso de 8 horas con un porcentaje del 31.6%, seguido de la prueba "V" con un 30.9% de extracción. La adición de disulfuros muestra una pendiente más pronunciada respecto a la prueba férrica a partir de la primera hora de extracción. Finalmente con el uso de la molibdenita, la disolución de cobre fue la más baja con un 27.5%, aunque tuvo una rapidez de disolución intermedia al comienzo del experimento, después de la tercer hora la extracción comenzó a ser asintótica. La mezcla de Py-Mo exhibe un efecto sinérgico durante las primeras 3.5 horas, esto es la disolución es mayor que por separado

7.2.3 - Comparación lixiviación ácida vs lixiviación férrica de calcopirita

7.2.3.1 Monitoreo de ORP

A continuación en la figura 27, se presenta una comparación del cambio en el potencial usando dos medios distintos en la lixiviación de calcopirita.

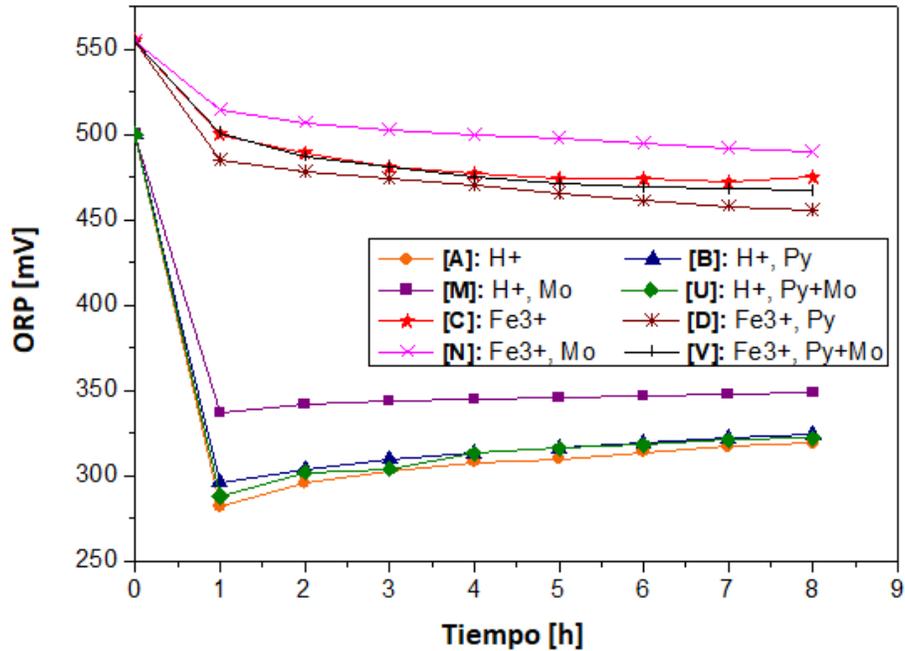


Figura 27. Evolución del ORP [mV] de la lixiviación ácida vs lixiviación férrica a pH=1 y T=70°C.

Se aprecia que el uso del sulfato férrico como agente lixivante proporciona a la solución una condición más oxidante respecto al ácido, de 500 a 555mV inicialmente, posteriormente el ORP en la lixiviación ácida aumenta ligeramente con la liberación de iones a la solución en tanto en la lixiviación férrica disminuye debido al consumo de Fe³⁺ y su consecuente transformación a Fe²⁺, en la lixiviación oxidante se tiene un cambio más prolongado puesto que el ion férrico es un oxidante más fuerte que acelera la disolución de la calcopirita.

7.2.3.2 Concentración de Fe

La comparación en la disolución de pirita en distintos medios lixiviantes se presenta en la figura 28.

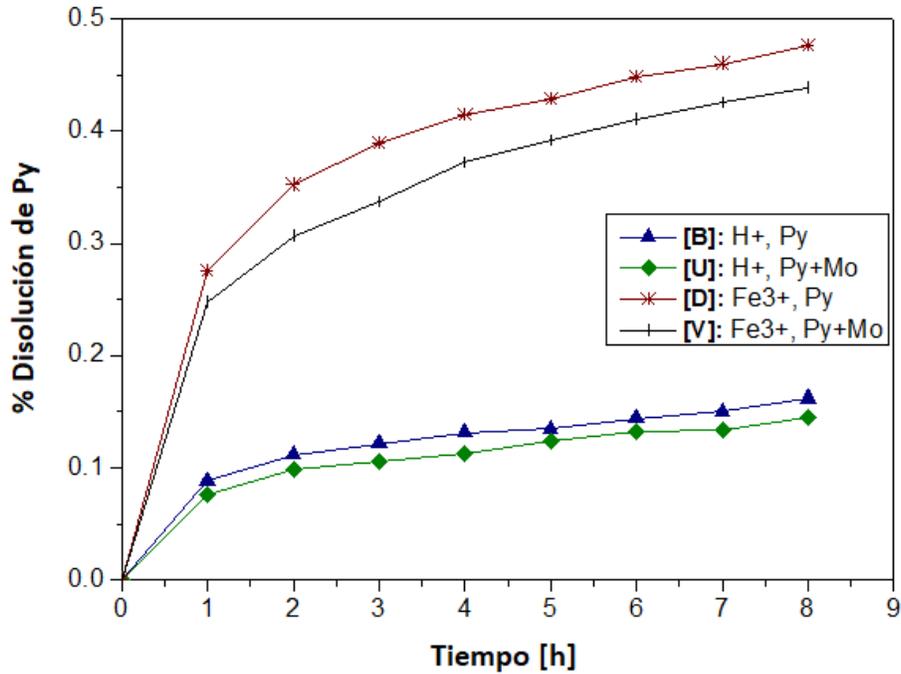


Figura 28. Disolución de pirita en la lixiviación ácida vs lixiviación férrica a pH=1 y T=70°C.

Respecto a la disolución de pirita, es evidente que su degradación es mayor con el ataque férrico comparado con el ataque del ion hidronio, logrando una oxidación aproximadamente tres veces mayor en un lapso de 8 horas. Pese a tener una tendencia ascendente en ambos medios lixiviantes, debido a que la pirita está protegida catódicamente los valores obtenidos se consideran irrelevantes.

7.2.3.3 % Extracción de Cu

En la figura 29 se observa la evolución de la extracción de cobre en la lixiviación ácida y la oxidante.

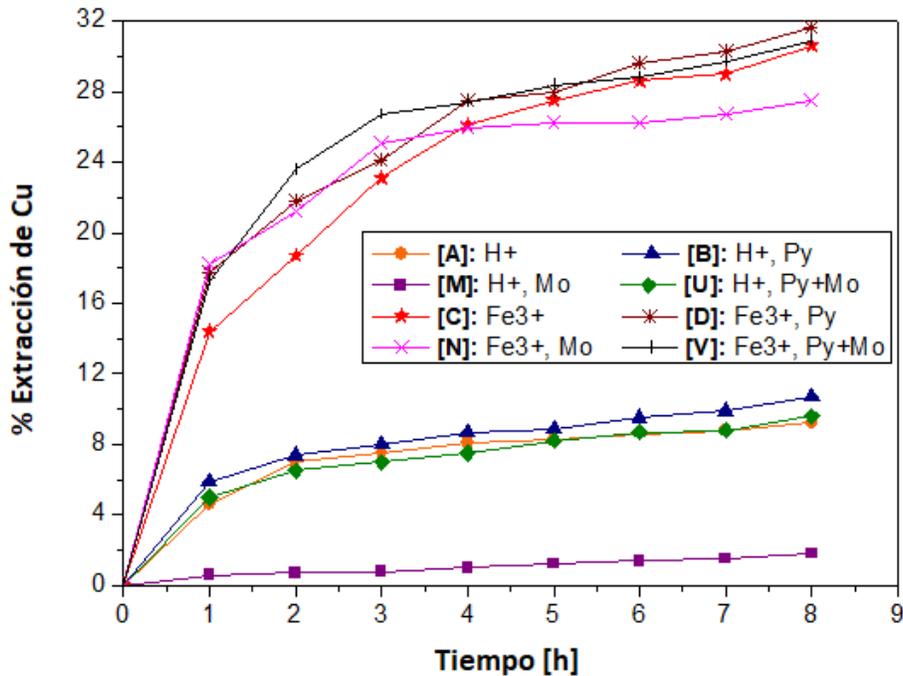


Figura 29. Comparación de la extracción de cobre obtenida en la lixiviación ácida vs lixiviación férrica a pH=1 y T=70°C.

Tomando en cuenta la prueba con mayor extracción en la lixiviación ácida (prueba “B”) y su homóloga en la lixiviación férrica (prueba “D”), se tiene un incremento cercano a las 300 veces más de extracción con el uso del ion férrico como agente lixivante.

Cabe mencionar que en ambos casos, la interacción galvánica Py-Cp es más eficiente que Mo-Py-Cp (igual que en figura 26, ver último párrafo página 47) y Mo-Cp. Este comportamiento se justifica con la teoría electroquímica de semiconductores, la cual explica el mecanismo de transferencia de electrones en un sistema compuesto de una solución electrolítica en contacto con un mineral, es decir, durante la lixiviación. Cuando un semiconductor y una solución electrolítica están en contacto, la dirección del flujo de electrones depende de los valores relativos de la Energía de Fermi “ E_f ” (potencial electroquímico de los electrones en el sólido) y del potencial redox electrolítico “ORP”. [39]

La diferencia en las energías de Fermi (potencial electroquímico de un semiconductor) de una mezcla de minerales semiconductores, en este caso Py-Cp explica por qué se disuelve primero la calcopirita y después la pirita, en contraste la diferencia en potenciales de Fermi de la Mo-Cp es menor. El potencial de Fermi de la Cp es mayor que el de la Py, causando que la calcopirita se comporte como ánodo de sacrificio, pero como la diferencia de energías de Fermi es muy pequeña no es muy eficiente. [39]

7.2.4 - Efecto de la concentración de Fe^{3+}

7.2.4.1 Monitoreo de ORP

En la figura 30 se observa el cambio en el potencial respecto a la variación del Fe^{3+} para las siguientes pruebas.

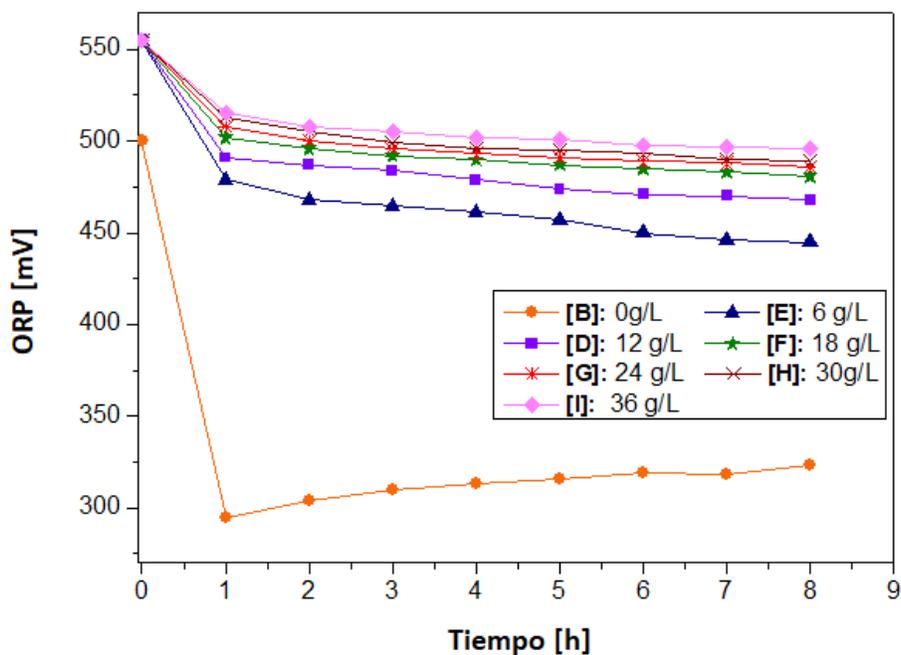


Figura 30. Evolución del ORP [mV] con la concentración del ion férrico a pH=1 y T=70°C.

Al ir aumentando la concentración del ion férrico, el cambio del potencial durante el tiempo de experimentación es menos pronunciado en comparación con la lixiviación ácida (prueba "B"), ya que pese a la reducción a Fe^{2+} , la concentración de Fe^{3+} es muy alta, lo que amortigua el cambio en el potencial. Este cambio "drástico" en el potencial no se

presenta a concentraciones mayores a 18g/L del catión férrico. Así mismo, se observa que la presencia del agente oxidante proporciona una mayor energía motriz para el transporte electrónico hacia la calcopirita.

7.2.4.2 Concentración de Fe

La disolución de hierro proveniente de la pirita respecto a la concentración de Fe^{3+} se denota en la figura 31.

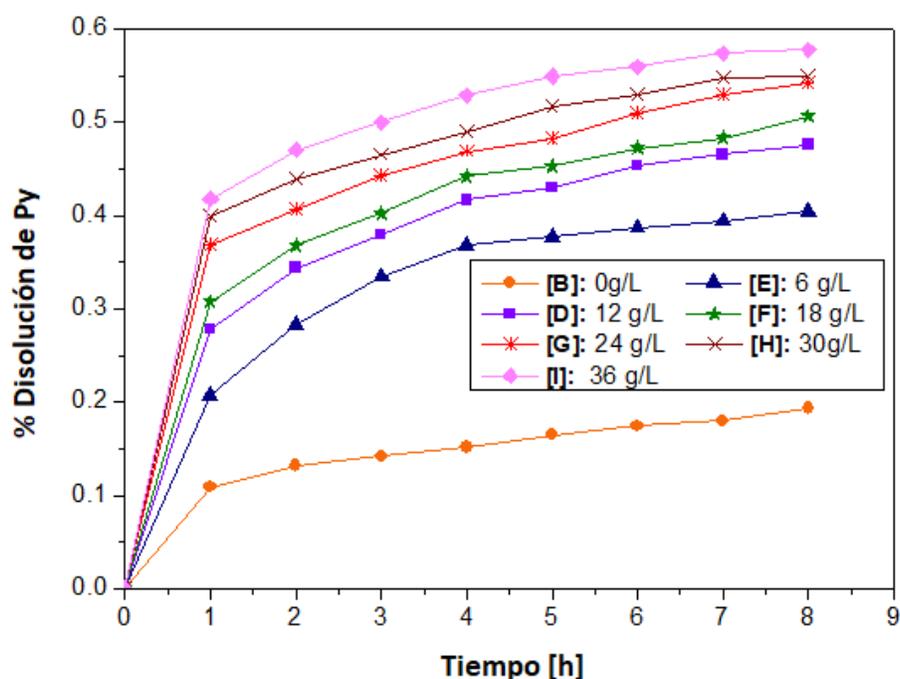


Figura 31. Efecto de la concentración del ion férrico en la disolución de pirita a $\text{pH}=1$ y $T=70^{\circ}\text{C}$.

Variando la concentración del ion férrico, se observa que a mayor cantidad de agente oxidante mayor será la disolución en la pirita. Aunque la tendencia vaya aumentando en el transcurso del tiempo, la magnitud del porcentaje de disolución es pequeña para considerarse significativo.

7.2.4.3 % Extracción de Cu

La extracción de cobre respecto a la cantidad de ion férrico se encuentra representada en la figura 32.

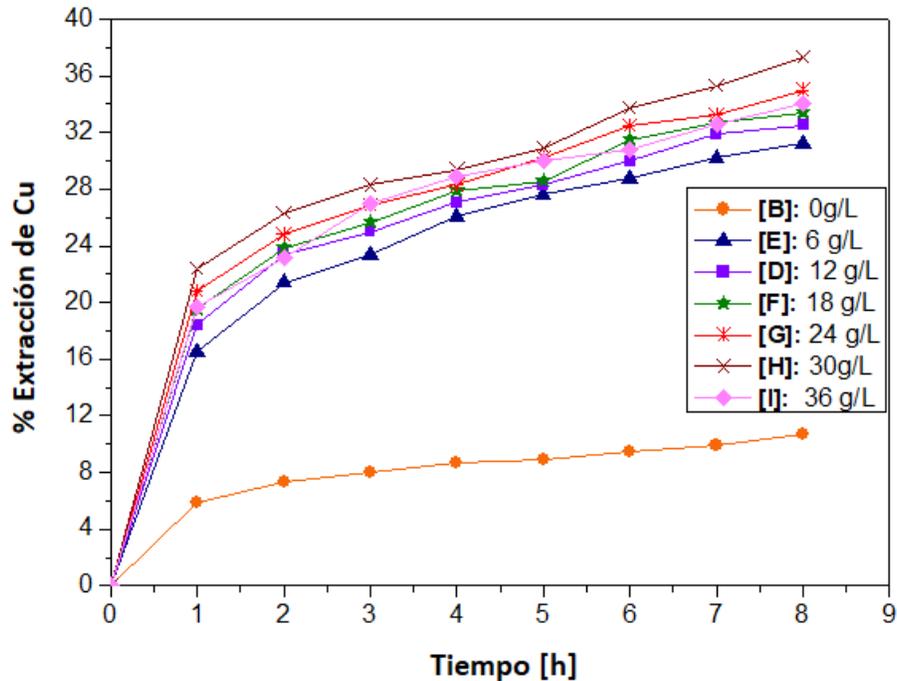


Figura 32. Efecto de la concentración del ion férrico en la lixiviación de calcopirita a pH=1 y T=70°C.

El cambio más drástico ocurre en las pruebas B y E (0 y 6g/L Fe^{3+}) ya que con la adición del agente oxidante, la extracción de cobre aumenta casi en un 300%, con respecto a las concentraciones mencionadas.

Se observa que a mayor concentración del ion férrico, la cantidad de cobre en solución aumenta aunque no lo hace de manera proporcional, hasta llegar a la concentración máxima de 30g/L Fe^{3+} (prueba H) donde se alcanza la mayor extracción de cobre de 37.3%. Después de superar la concentración anterior, comienza una disminución en la extracción (prueba I), obteniendo un 34.1% de cobre al final de las 8 horas. Lo anterior se puede atribuir a que hay una cantidad en exceso de iones férrico.

7.2.5 - Efecto de la concentración de pirita en la lixiviación de calcopirita.

7.2.5.1 Monitoreo de ORP

En la figura 33 se aprecia la tendencia del potencial que imponen los iones en el medio respecto a la cantidad de disulfuro utilizado.

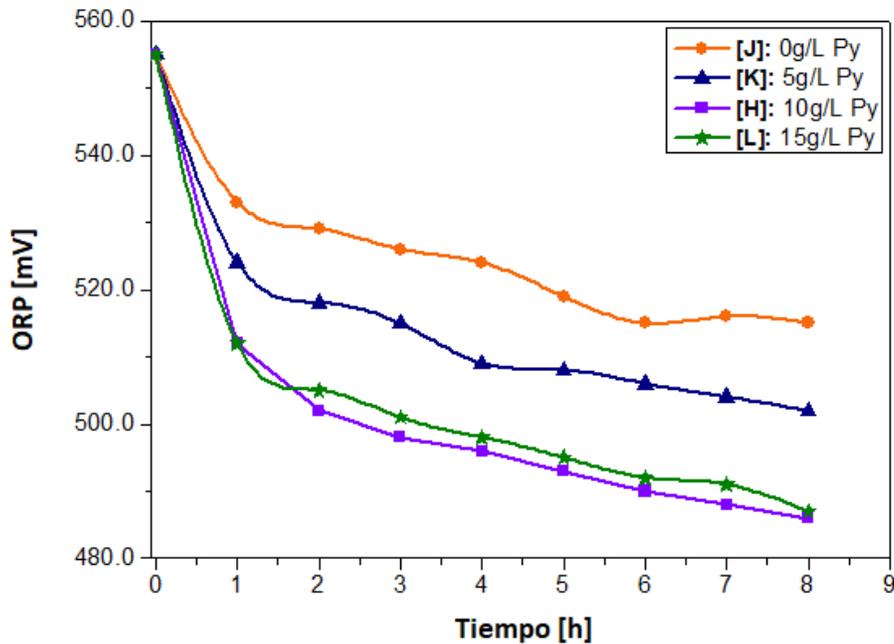


Figura 33. Evolución del ORP [mV] con la concentración de pirita a pH=1 y T=70°C.

Con el incremento de la pirita se tiene una mayor rapidez en la tasa de reducción del hierro, por lo que ésta, funge como un buen conductor de electrones hacia la calcopirita, provocando su disolución, sin embargo, a concentraciones mayores de 10g/L, la tasa de reducción disminuye ligeramente, lo cual se puede atribuir a un posible apantallamiento electrónico en las interfases Py-Cp y Py-electrolito-Cp, que repercute en una menor disolución de cobre.

7.2.5.2 Concentración de Fe

En la figura 34 se observa la disolución de hierro extraído de la pirita con la variación de la concentración de disulfuro.

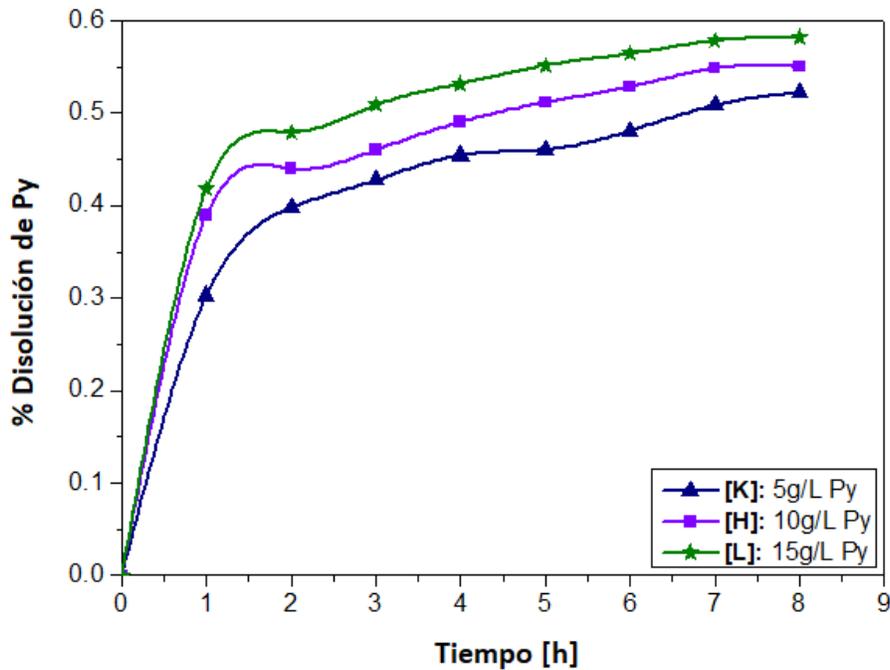


Figura 34. Disolución de pirita respecto a su concentración a pH=1 y T=70°C.

Al aumentar la cantidad de pirita su disolución se incrementa, ésta lo hace de una forma lineal y casi proporcional. Los porcentajes finales de hierro son bajos (menores al 0.6%) en 8 horas, por lo que la pirita no interviene en la reacción y sólo actúa como un agente catalítico-galvánico.

7.2.5.3 % Extracción de Cu

La influencia de la concentración del disulfuro de pirita en la lixiviación férrica de calcopirita está representada en la figura 35.

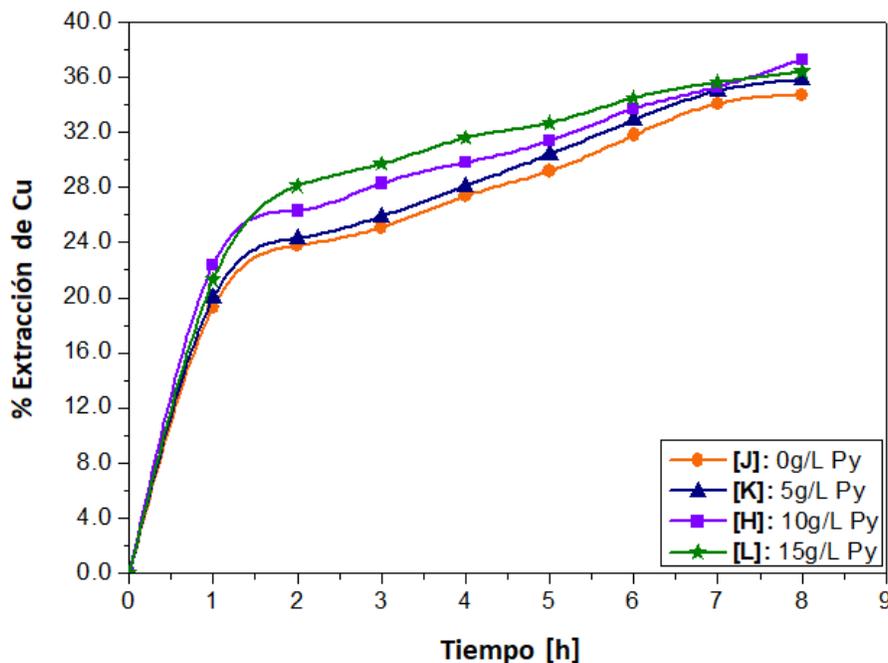


Figura 35. Efecto de la concentración de pirita en la lixiviación de calcopirita a pH=1 y T=70°C.

Se aprecia un efecto similar con la variación del ion férrico, ya que a mayor cantidad de pirita se incrementa la extracción de cobre. El mayor porcentaje de cobre se obtuvo con una cantidad de 10g/L de pirita (prueba H), una vez sobrepasando esta cantidad (prueba L), aunque al inicio se obtenga una mayor rapidez de disolución, en el tiempo final ésta disminuye ligeramente debido a un probable apantallamiento electrónico, resultante de la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} . En contraste, se observa que no existe una diferencia drástica entre las concentraciones de 0g/L y 5g/L de disulfuro, por lo que el ataque oxidante del Fe^{3+} posee un mayor efecto en la disolución que el efecto catalítico-galvánico proporcionado por la pirita, por ende, el incremento en la extracción es menor al aumentar la concentración de pirita que con el ion férrico.

7.2.6 – Efecto de la temperatura

Utilizando los distintos modelos cinéticos de lixiviación: difusional, mixto y químico (ec. 31, ec. 32, ec. 33) y la fracción reaccionante de la calcopirita “x” respecto al tiempo “t”, se calculó la respectiva constante cinética “k”. [38]

$$\left[\left(1 - \frac{2}{3}x \right) - (1-x)^{\frac{2}{3}} \right] = kt \quad (\text{ec. 31})$$

$$\left[(1-x)^{-\frac{1}{3}} - 1 \right] + \frac{1}{3} \ln(1-x) = kt \quad (\text{ec. 32})$$

$$\left[1 - (1-x)^{\frac{1}{3}} \right] = kt \quad (\text{ec. 33})$$

Posteriormente la energía de activación fue calculada basándose en la ecuación de Arrhenius (ec. 34), en donde “k” es la constante cinética, “A” es un factor pre-exponencial, “R” es la constante universal de los gases (8.3144 KJ/mol), “T” es la temperatura absoluta (K) y “Ea” la energía de activación.

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{Ea}{RT} \quad (\text{ec. 34})$$

Se observa en la figura 36 que el modelo mixto (B), muestra una mayor correlación respecto a los otros modelos cinéticos, lo anterior se puede atribuir a los mecanismos que suceden durante la lixiviación. Al principio ocurre un ataque químico, ocasionando la formación de una capa pasiva de especies de azufre que se adhiere a la superficie del mineral reaccionante y lo pasiva, dando lugar al siguiente mecanismo que consiste en la difusión de los iones y electrones por esta capa.

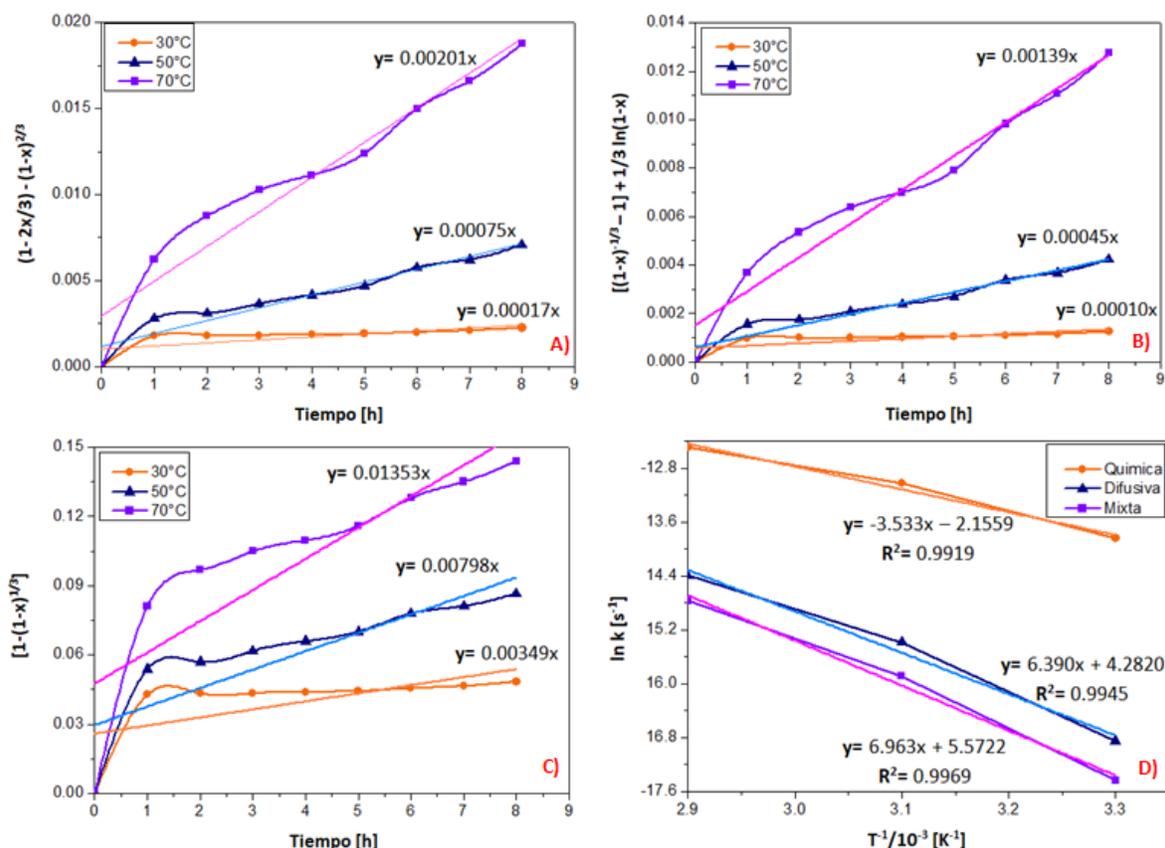


Figura 36. Variación de la fracción reaccionante respecto al tiempo [h]: A) Mod. Difusivo, B) Mod. Mixto y C) Mod. Químico. D) Determinación de la energía de activación para cada modelo cinético.

La presencia de pirita proporciona superficie adicional sobre la que el azufre se deposita por un tiempo breve, disminuyendo la influencia de ésta en la disolución de cobre.

En cuanto a la energía de activación se obtuvieron los siguientes resultados: “A” -29.38 KJ/mol, “B” -53.89 KJ/mol y “C” - 57.13 KJ/mol, obteniendo para cada mecanismo las siguientes etapas controlantes: “A” mixto, “B” y “C” Químico.

Retomando la selección del modelo mixto explicado con anterioridad, se tiene entonces que la etapa controlante (más lenta) es la química. Dado que el enlace químico en la red cristalina de la calcopirita es muy fuerte, la adición de pirita disminuiría la energía requerida para poder romper el enlace y lograr la liberación del cobre, esto a través de una mejora en la conducción de los electrones hacia la calcopirita.

7.2.7 - Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de muestras finales

Los residuos sólidos finales fueron analizados por la técnica de MEB para observar el grado de ataque químico y la morfología final del mineral al concluir las pruebas de lixiviación (figura 37).

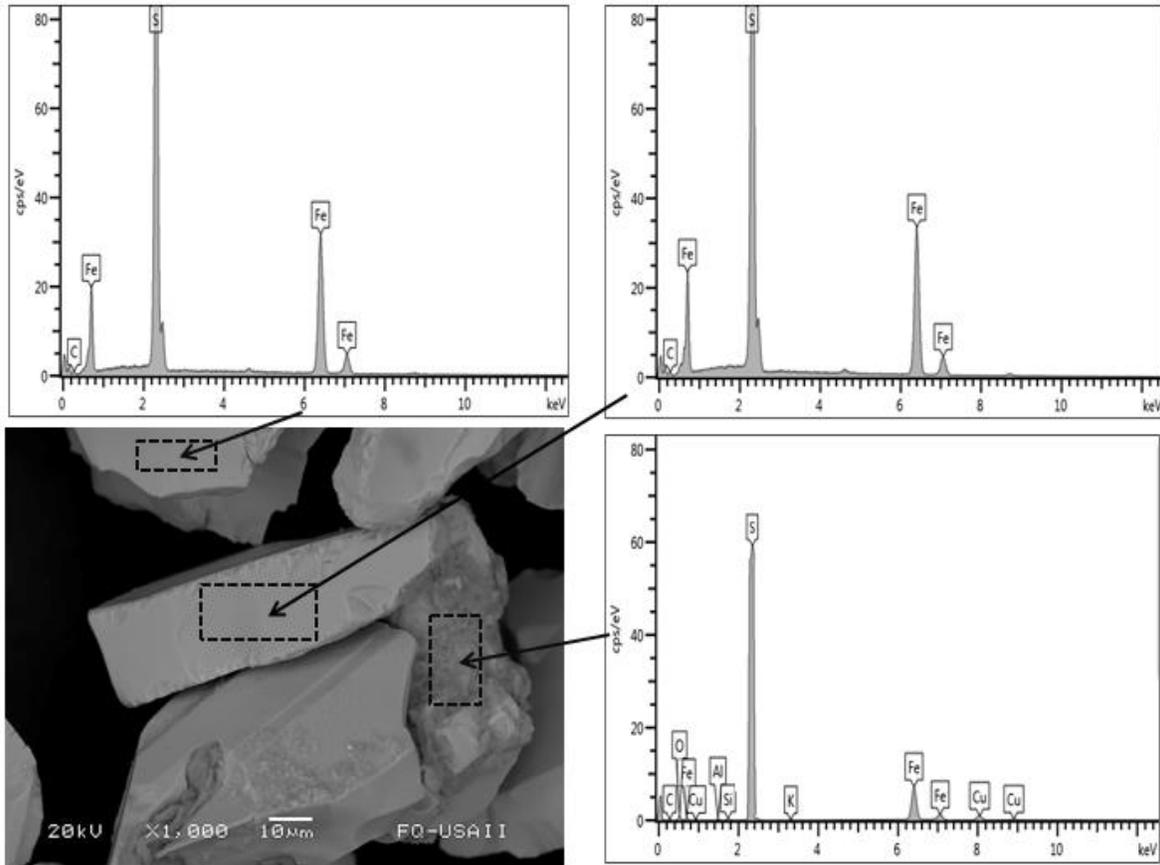


Figura 37. Partícula de calcopirita y pirita (prueba “H”) después de ser lixiviadas observadas a 1000X (lado izquierdo inferior) con microanálisis químico semicuantitativo obtenidos por la técnica de EDX.

En la parte central de la micrografía se observa un cristal euhedral (cuyos elementos presentes en el microanálisis son característicos de la pirita), con un tamaño cercano a 80 micras y de superficie plana, posee zonas ligeramente bajo relieve sobre ésta y un borde aserrado en los lados más largos. En la parte superior izquierda, se encuentra una partícula del mismo mineral con una superficie totalmente lisa de forma subhedral y con bordes lisos.

Por tanto, la deformación de la partícula puede atribuirse al proceso mecánico previo (conminución) y no sólo a una posible degradación por el ataque del ion férrico (ataque químico) o producto de las colisiones dentro del reactor (ataque físico).

De lado derecho se tiene una partícula anhedral de calcopirita de 70 micras con una superficie atacada de aspecto rugoso cuyos elementos presentes detectados en el microanálisis son: S (mayoritariamente), Fe, Cu, Al, O y C. En la cara externa del cristal se aprecia también un ataque químico pero con una textura lisa por lo que se puede inferir que la capa de azufre/polisulfuro se forma como producto de oxidación de la calcopirita pero que ésta a su vez se transforma por acción de la pirita en una especie soluble, (observado por Estrada et al., 2016). [34]

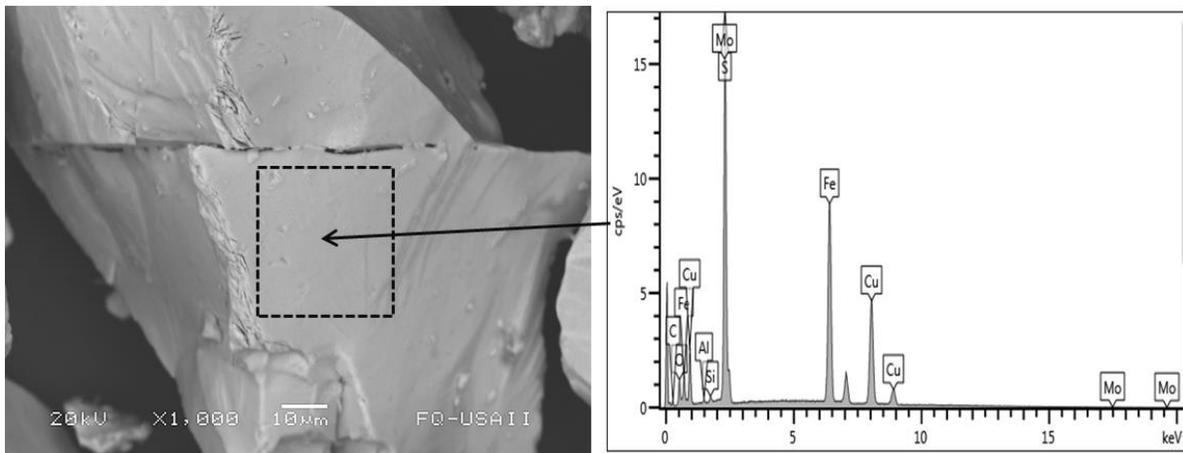


Figura 38. Partícula de molibdenita (prueba “O”) después de ser lixiviada, observada a 1000X (lado izquierdo) con microanálisis químico semicuantitativo obtenido por la técnica de EDX (lado derecho).

Observando la morfología final de la molibdenita (figura 38), se nota una partícula subhedral de superficie lisa con un tamaño promedio de 130 micras con el borde izquierdo desgastado, no se aprecia un ataque químico en comparación con la calcopirita y la posible deformación del cristal se atribuye a los procesos mecánicos previos y colisiones dentro del sistema, ya que al ser un disulfuro más inerte que la pirita, una posible degradación química tendría menos probabilidad de ocurrir. En el microanálisis se encontraron elementos secundarios como: Cu, Al, Si, C y O.

8. Conclusiones

- La mayor concentración de cobre en solución (37,1%) se obtuvo con: 30g/L de Fe^{3+} y 10g/L de pirita.
- La pirita es un agente galvánico más eficiente que la molibdenita bajo las condiciones de trabajo establecidas.
- La lixiviación férrica incrementó cerca de 3 veces la extracción de cobre en comparación con la lixiviación ácida.
- La concentración de ion férrico tiene una relación directa en la extracción de cobre hasta una concentración 30g/L Fe^{3+} , valor que maximiza la disolución de Cp.
- La adición de disulfuros promueve una mejor distribución electrónica hacia la Cp aumentando su disolución debido al efecto catalítico-galvánico que proporcionan.
- Existe un efecto de apantallamiento electrónico que disminuye la disolución de Cp al superar en este sistema la concentración de 10g/L de pirita.
- La capa pasivante de azufre en presencia de disulfuros no fue observada, por lo que se infiere que no se forma o que se disuelve, favoreciendo la cinética de extracción de Cu.
- El modelo cinético mixto es el que mejor define a la lixiviación de Cp bajo las condiciones de trabajo establecidas, teniendo como etapa controlante el mecanismo químico.

9. Referencias

- [1] Copper Alliance. (2018). "Copper Through the Ages". [En línea]. Consultado el 24/06/2019. <https://copperalliance.org.uk/about-copper/copper-history/copper-through-the-ages/>
- [2] Habashi, F. (1997). "Handbook of extractive Metallurgy". Vol:2, Wiley-VCH, República Federal de Alemania. 492-537 pp.
- [3] Davenport, W. (2011). "Extractive Metallurgy of Copper" 5a Edición, Elsevier, Gran Bretaña, 1-11, 237-241 pp.
- [4] Informe Anual 2019, Cámara Minera de México, LXXXII asamblea general ordinaria, 19, 44, 257 pp.
- [5] Yacimientos Minerales en México, Servicio Geológico Mexicano. [En línea]. Consultado el 25/06/2019.
https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Yacimientos-minerales-en-Mexico.html
- [6] Valencia, M. et al. Características metalogenéticas de los depósitos de tipo pórfido cuprífero en México y su situación en el contexto mundial. Boletín de la sociedad geológica mexicana. Tomo LVIII, núm. 1. 1 pp.
- [7] Grupo México. "Minería". [En línea]. Consultado el 26/06/2019. <http://www.gmexico.com/site/nosotros/mineria.html>
- [8] Copper Alliance. "Processes". [En línea]. Consultado el 01/07/2019. <https://copperalliance.eu/about-copper/copper-and-its-alloys/processes/>
- [9] Beneficio y Transformación de Minerales. Servicio Geológico Mexicano. [En línea]. Consultado el 05/07/2019.
https://www.sgm.gob.mx/Web/MuseoVirtual/Aplicaciones_geologicas/Beneficio-y-transformacion--minerales.html
- [10] Wills, Barry. A., (2016). "Mineral Processing Technology", 8a. Edición, Butterworth-Heinemann. Gran Bretaña. 5-15 pp.

- [11] Metso Corporation, (2018). "Basics in Mineral Processing", 11a Edition. 50-60 pp.
- [12] Lynch, A. y Rowland, C. (2005). "The history of grinding", Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME). USA 95-96 pp.
- [13] Magné, L. (2003). "Procesamiento de minerales". En B. Schulz, Introducción a la metalurgia. Universidad de Santiago de Chile. Santiago de Chile. 125-139 pp.
- [14] De Villiers, J. (2017). "How to Sustain Mineral Resources: Beneficiation and Mineral Engineering Opportunities". Elements, Vol: 13. 307-312 pp.
- [15] Hernández, H. (1994). "Estudio electrocinético aplicado al proceso de flotación en el sistema Galena-Xantatoetílico de potasio-dicromato de potasio" / tesis que para obtener el título de Ingeniero Químico Metalúrgico. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. 8-10 pp.
- [16] Bustamante, R. (2003). "Pirometalurgia del cobre". En B. Schulz, Introducción a la metalurgia. Universidad de Santiago de Chile. Santiago de Chile. 141-147 pp.
- [17] Corporación Nacional del Cobre de Chile (2018). "Fundición. Recién salido del horno". [En línea]. 5-11 pp. Consultado el 08/07/19. https://www.codelcoeduca.cl/codelcoeduca/site/artic/20190109/asocfile/20190109005205/fundicion_media_tecnico_060119.pdf
- [18] Comisión Chilena del Cobre. (2015). "Tecnologías en fundiciones de cobre". Dirección de estudios y políticas Públicas. Chile. 1-11 pp.
- [19] Sánchez, J. (2010). "Estudio del desempeño de un reactor de electro-refinación de cobre" / tesis que para obtener el título de Licenciado en Ingeniero Químico. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. 5-8 pp.
- [20] Vargas, C. (2003). "Electrometalurgia". En B. Schulz, Introducción a la metalurgia. Universidad de Santiago de Chile. Santiago de Chile. 206-213 pp.
- [21] Domic, E. (2001). Hidrometalurgia: fundamentos, procesos y aplicaciones. Consejo Minero de Chile, Santiago de Chile. 5-8 pp.
- [22] Simpson, J. (2003). "Hidrometalurgia". En B. Schulz, Introducción a la metalurgia. Universidad de Santiago de Chile. Santiago de Chile. 188-190 pp.

- [23] Arancibia, M. (2010). "Optimización sistema de coalescencia y restauración de orgánico en planta SX" / tesis que para obtener el título de Ingeniero Civil Químico. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, Facultad de Ingeniería. 10-11 pp.
- [24] Arriagada, P. (2006). "Diseño, construcción y optimización de una celda de electro obtención de cobre con cátodo particulado móvil, basada en electrodiálisis reactiva" / tesis que para obtener el grado de Magíster en Ciencias de la Ingeniería. Universidad de Chile, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. 1-3, 15-18 pp.
- [25] Peters, E. (1976). "Direct leaching of sulfides: chemistry and applications". Metallurgical Transactions B, 7. 507 pp.
- [26] Córdoba, E. et al (2008). "Leaching of chalcopyrite with ferric ion. Part I: General aspects". Hydrometallurgy Vol:93. 81-86 pp.
- [27] Pérez, J. (2009). "Evaluación de acero inoxidable para la rehabilitación de estructuras de concreto reforzado" / tesis que para obtener el grado de Doctor en Ingeniería Química. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química. 17 pp.
- [28] Mehta, A. y Murr, L. (1983). "Fundamental studies of the contribution of galvanic interaction to acid-bacterial leaching of mixed metal sulfides". Hydrometallurgy Vol:9. 242-244 pp.
- [29] Berry, V. et al (1978). "Galvanic interaction between chalcopyrite and pyrite during bacterial leaching of low-grade waste". Hydrometallurgy Vol:3. 316-317 pp.
- [30] Guohua, D. y Lijuan Li, G. (2018). "Catalytic effect of pyrite on the leaching of arsenopyrite in sulfuric acid and acid culture medium". Electrochimica Acta Vol:263. 8-10 pp.
- [31] Cisneros, I. (2018). "Depósito y evaluación del factor de mérito de contactos conductores transparentes de ZnO:Al y grafeno/ZnO:Al mediante la técnica de rocío porilítico ultrasónico" / tesis que para optar por el grado de Maestro en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Física. 8-9 pp.
- [32] González, J. (2016). "Propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas empleadas en estructuras electroluminiscentes depositadas por rocío pirolítico

ultrasónico” / tesis que para obtener el título de Licenciatura en Física. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Ciencias. 4-9 pp.

[33] Crundwell, F. (1988). “The influence of the electronic structure of solids on the anodic dissolution and leaching of semiconducting sulphide minerals”. *Hydrometallurgy* Vol:21. 164 pp.

[34] Estrada, F. et al (2016). “Catalytic and galvanic effects of pyrite on ferric leaching of sphalerite”. *Hydrometallurgy* Vol:163. 169 pp.

[35] Thakurta, S. y Dutta, A. (1983). “Electrical conductivity, thermoelectric power and hall effect in p-type molybdenite (MoS₂) crystal”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* Vol: 44. 407 pp.

[36] Tributsch, H. y Rojas-Chapana, J. (2000). “Metal sulfide semiconductor electrochemical mechanisms induced by bacterial activity”. *Electrochimica Acta* Volume 45. Issue 28. 4705-4716 pp.

[37] Li, S. y Dixon, D. (2013). “Structural and Electronic Properties of Group 6 Transition Metal Oxide Clusters”. En S. Suib, *New and Future Developments in Catalysis*, Elsevier, Gran Bretaña, 28-39 pp.

[38] Wang, Y. et al. (2017). “Hydrometallurgical Process and Kinetics of Leaching Manganese from Semi-Oxidized Manganese Ores with Sucrose”. *MPDI*. 7-12 pp.

[39] Rivera, R. E. et al. (2019). “Synergistic effect between semiconductor mineral mixture and oxidizing agents during its leaching”. *Comunicación personal*.